LEHRSTUHL
FÜR KUNSTSTOFFTECHNIK

Marcus Schuck

Kompatibilitätsprinzipien beim Montagespritzgießen

Technisch-wissenschaftlicher Bericht

Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

Kompatibilitätsprinzipien beim Montagespritzgießen

(Titel der Arbeit)

Technische Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Grades

D O K T O R – I N G E N I E U R

vorgelegt von:

Dipl.-Ing. Marcus Schuck

Erlangen 2009

Als Dissertation genehmigt von
der Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 19.12.2008

Tag der Promotion: 04.05.2009

Dekan: Prof. Dr.-Ing. habil. Johannes Huber

1. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Ernst Schmachtenberg
2. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Robert F. Singer

Marcus Schuck

Kompatibilitätsprinzipien beim Montagespritzgießen

technisch-wissenschaftlicher Bericht

Als Dissertation genehmigt von der Technischen Fakultät
der Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg

M. Schuck

Kompatibilitätsprinzipien beim Montagespritzgießen

Herausgeber: Lehrstuhl für Kunststofftechnik
Prof. Dr.-Ing. Ernst Schmachtenberg
Universität Erlangen-Nürnberg
Am Weichselgarten 9
91058 Erlangen

Tel.: 09131/8529700
Fax: 09131/8529709

Lehrstuhl für Kunststofftechnik, Erlangen, 2008

ISBN 978-3-931864-44-6

© Copyright 2009 by Lehrstuhl für Kunststofftechnik
Alle Rechte vorbehalten – All Rights Reserved

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 2004 bis 2008 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter des Lehrstuhls für Kunststofftechnik der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Mein erster Dank gilt Magnifizenz Ernst Schmachtenberg, Rektor der RWTH Aachen und seinerzeit Inhaber des Lehrstuhls für Kunststofftechnik. Ihm möchte ich besonders für die Betreuung der Dissertation und das in mich gesetzte Vertrauen meiner ganzen Arbeit danken.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Robert F. Singer, Inhaber des Lehrstuhls Werkstoffkunde und Technologie der Metalle danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E.h. mult. Dr. h.c. mult. Manfred Geiger danke ich für den Vorsitz des Prüfungskollegiums und für die lehrreichen Diskussionen in den Gremien der Universität, sowie im Sonderforschungsbereich 396.

Den Mitarbeitern des LKT danke ich für Ihre Unterstützung. Meinen Freunden Herrn Dr.-Ing. Ahmad Al-Sheyyab und Herrn Dipl.-Ing. Thomas Müller aus dem Büro E.13 danke ich für den Zusammenhalt, die Ermunterung und die Standfestigkeit in stürmischen Zeiten. Es war eine Freude an der Arbeit so exzellenter Wissenschaftler teilhaben zu dürfen. Ebenso möchte ich meinen Diplomanden, Studienarbeitern und Hilfsassistenten D. Bakula, L. Bazin, S. Gottauf, M. Gruhn, B. Klein, H. Kowalski, K. Mayer, S. Meister, M. Rosenbauer, M. Ernst, M. Geier, G. Schmidt, A. Grishin, S. Sevimli, T. Heinze, M. Kasseckert, H. Krippner, J. Kuhl, A. Lyssyi, S. Motschenbacher, J. Reitmeier, T. Stöhr, R. Stoidtner, T. Ullrich, V. Wackerbauer, L. Wittko und R. Wohlleben für die Mitarbeit danken.

Für die Bereitstellung der im Rahmen der Untersuchungen benötigten Werkstoffe danke ich den Firmen BASF, Elastogran, ExxonMobil und Basell. Zudem danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 396. Herrn J. Schüßler (Fa. Plasmatreat) und Herrn Dipl.-Ing. K. L. Hilmer (Fa. Elastogran) danke ich für die stete freundschaftliche und technologische Unterstützung. Herrn Dr.-Ing. Leo Hoffmann (Neue Materialien Fürth GmbH) danke ich für die Unterstützung und so manchen Tipp bei der Durchführung der Arbeiten.

Ein besonderer Dank, sowohl für die Motivation als auch für die Ablenkung, gilt meiner leiblichen und meiner großen Bubenreuther Familie. Hervorheben möchte ich dabei meine Eltern, denen ich viel verdanke. Ich bin dankbar, dass mich auf meinem Weg meine Frau Kerstin und mein Sohn Paul begleiten.

Erlangen, im Mai 2009 Marcus Schuck

Kurzfassung

Das Montagespritzgießen integriert die Kombination unterschiedlicher Bestandteile aus verschiedenen oder identischen Werkstoffen in den urformenden Spritzgießprozess. Dabei kann die Verbindung beweglich oder fest ausgeführt werden. Für feste Verbindungen ergeben sich prinzipiell drei Verbindungsmechanismen: Kraft-, Form- oder Stoffschluss. Die feste Verbindung von Materialien mittels Stoffschluss im Spritzgießverfahren setzt bei den beteiligten Partnern immer eine gewisse Kompatibilität voraus die in einer Kompatibilitätsmatrix dokumentiert ist. In dieser Arbeit werden Prinzipien die zur Verbundbildung bei kompatiblen bzw. originär inkompatiblen Kunststoffverbindungen innerhalb der Prozesskette Spritzgießen beitragen aufgestellt. Grundlage der aufgestellten Prinzipien bilden die Adhäsionstheorien. Auf der Basis mechanischer Prüfungen der Verbundfestigkeit werden die als relevant identifizierten Kenngrößen, Temperatur im Kontaktbereich und Oberflächenbeschaffenheit, untersucht. Die Temperaturmessung erfolgt mittels eines modifizierten Werkzeugs In-situ durch eine IR-Kamera. Der Einfluss der Oberfläche wird durch gezielte Modifikation mittels In-Line-Plasmabehandlung untersucht. Zur Charakterisierung der Oberfläche kommen Verfahren wie Oberflächenspannungsmessung, Mikroskopie, Spektralanalyse und thermoanalytische Methoden zum Einsatz. Aus den Untersuchungen ergibt sich eine durch Anwendung von Kompatibilitätsmatrizen erweiterte Kompatibilitätsmatrix.

Abstract

The assembly injection moulding process integrates the combination of different components from different or identical materials in an injection moulding process. The properties of the joints can be selectively set: flexible or firm. Firm joints result from three connecting mechanisms: form-fitting, frictional or integral. The integral joint of materials in the injection moulding process postulates a certain compatibility of the involved materials, which is documented in a compatibility matrix. In the scope of this work principles for joining of compatible and originally incompatible plastics using assembly injection molding are investigated. The compatibility principles are based on adhesion theories. On the basis of mechanical examinations of the bonding strength relevantly identified variables like the temperature within the contact area and the surface condition are examined. For the in-situ temperature measurement a modified mould with an attached IR camera is used. The influence of the surface condition is examined by purposeful modification with In-Line-Plasma-Pretreatment. Methods such as surface tension measurement, microscopy, spectrographic analysis and thermalanalytic analysis are used for the characterisation of the surface. As a result of the investigations in this work the compatibility matrix expands by the use of compatibility principles.

1 Einleitung ... 1

2 Grundlagen ... 3

2.1 Entwicklung des Montagespritzgießens ... 3

2.2 Bedeutung des Montagespritzgießens ... 5

2.3 Technologie des Montagespritzgießens ... 6

2.3.1 Verfahrensvarianten ... 6
2.3.2 Maschinenkonzepte ... 8
2.3.3 Werkzeugtechnik ... 8

2.4 Kompatibilitätsprinzipien ... 9

2.4.1 Kompatibilitätsmatrix ... 10

2.5 Mechanismen bei der stoffschlüssigen Verbundbildung ... 11

2.5.1 Kohäsion ... 12
2.5.2 Adhäsion ... 12

2.6 Oberflächenmodifikation / Plasmatechnologie ... 18

2.6.1 Elektrische Verfahren ... 18
2.6.2 Erzeugung von Plasmen ... 19
2.6.3 Eigenschaften von Plasmen ... 22
2.6.4 Oberflächenmodifikation durch Plasmen ... 23

2.7 Einflussgrößen auf die Verbundbildung in der Kontaktzone ... 25

2.7.1 Material ... 26
2.7.2 Temperatur ... 26
2.7.3 Oberflächenmodifikation ... 27

2.8 Zusammenfassende Bewertung des Kenntnisstandes ... 30

3 Werkstoffe und Materialkombinationen ... 31

3.1 Werkstoffe für das Montagespritzgießen ... 31

3.1.1 kompatible Materialkombinationen ... 34
3.1.2 inkompatible Materialkombinationen ... 35

3.2 Plasmamedien ... 35

4 Experimentelle Einrichtungen, Versuchsdurchführung und -auswertung ... 38

4.1 Spritzgießen ... 38

4.1.1 Spritzgießmaschine ... 38
4.1.2 Spritzgießwerkzeug ... 38

4.2 Prüfkörperentnahme ... 40

4.3 Aufbau In-situ-Temperaturmessung ... 40

4.3.1 IR-Kamera ... 41
4.3.2 Werkzeugaufbau IR-Kamera ... 42
4.3.3 Konzept der IR-Temperaturmessung ... 44

4.4 Plasmavorbehandlung ... 47
4.4.1 OpenAir®-Plasma ... 47
4.4.2 Externe Plasmabehandlung ... 48
4.4.3 In-Line-Plasmabehandlung ... 49
4.5 Verbundkombinationen ... 50
4.6 Mikroskopische Untersuchungen ... 52
4.6.1 Elektronenmikroskopie ... 52
4.6.2 AFM ... 52
4.6.3 Interferometer ... 53
4.7 Mechanische Prüfung ... 53
4.7.1 Zugversuch ... 53
4.8 Oberflächenspannung/Oberflächenenergie ... 54
4.9 Thermoanalytik ... 55
4.9.1 Differentialthermoanalyse (DSC) ... 55
4.10 Spektroskopie ... 56
4.10.1 Elektronen-Spektroskopie zur chemischen Analyse (ESCA) ... 56
5 Untersuchungsergebnisse ... 59
5.1 Kompatible Kombinationen ... 59
5.1.1 Verarbeitung / In-situ-Temperaturmessung ... 59
5.1.2 Oberflächenmodifikation / Plasmabehandlung ... 64
5.2 Inkompatible Kombinationen ... 65
5.2.1 Verarbeitung / In-situ-Temperaturmessung ... 66
5.2.2 Oberflächenmodifikation / Plasmabehandlung ... 66
6 Bewertung der Versuchsergebnisse ... 87
6.1 Bedeutung der Temperatur ... 87
6.2 Bedeutung der Oberflächenmodifikation ... 88
6.2.1 Kompatible Kombinationen ... 88
6.2.2 Inkompatible Kombinationen ... 89
6.3 Einfluss von Störgrößen ... 93
6.4 Erweiterung der Kompatibilitätsmatrix ... 95
6.5 Prozessgestaltung ... 96
7 Zusammenfassung ... 97
8 Literaturverzeichnis ... 99
9 Liste der Formelzeichen und Abkürzungen ... 106

1 Einleitung

Beim Montagespritzgießen werden unterschiedliche Bestandteile eines Bauteils aus verschiedenen oder auch identischen Werkstoffen zugleich mit dem Urformprozess zu einem Bauteil montiert. Der Begriff Montagespritzgießen wird dabei aufbauend auf der bisherigen Definition des Fügevorgangs durch Mehrkomponentenspritzgießen von Kunststoffen um die Montageelemente Handhaben, Kontrollieren und Sonderverfahren erweitert. Die Integration von Montagevorgängen in den Spritzgießprozess ist unumstritten wirtschaftlich und erhöht die Prozesssicherheit über den gesamten Fertigungsprozess hinweg.

Insgesamt versteht sich das Montagespritzgießen als Sonderverfahren des Spritzgießens und ist als Methode einer kostengünstigen Montage im Sinne der Einsparung von Arbeitsschritten zu begreifen. Die Integration von Prozessschritten in den Urformvorgang zur Verkürzung der Prozesskette ermöglicht neben einer Kosteneinsparung aber auch eine Steigerung der Prozessrobustheit und damit der Prozesssicherheit. Um variantenreiche Produkte in unterschiedlichen Stückzahlen herstellen zu können, müssen neue Technologien zur rationellen Fertigung bereit stehen. Die Kundenanforderungen bezüglich Leichtbau und Funktionsintegration eröffnen dem Montagespritzgießen dabei neue Möglichkeiten. Nur durch den richtigen Einsatz und die konsequente Weiterentwicklung dieser Methoden und Technologien ist eine rationelle Fertigung realisierbar, um so dem Kostendruck auszuweichen. Zusammengefasst gewährleistet das Montagespritzgießen die Fertigung von Bauteilen mit Vorteilen in Qualität, Zuverlässigkeit sowie Zeit- und Kostenaspekten.

Besonders interessante Aspekte ergeben sich beim Montagespritzgießen dadurch, dass sich durch die Wahl der Werkstoffkombinationen, Geometrie und Spritzgießparameter sowie durch ergänzende Verfahrensschritte gezielt die Eigenschaften der hergestellten Verbindungen einstellen lassen: stoff-, form- oder auch kraftschlüssig bis hin zu beweglich und flexibel. Dabei muss zur Erzeugung stoffschlüssiger, komplexer und multifunktionaler Haftverbunde im Montagespritzgießen neben definierten Verarbeitungsbedingungen und der konstruktiven Gestaltung insbesondere die werkstoffliche Kompatibilität der Materialien gewährleistet sein. Mit Hilfe chemischer Modifikation (z. B. Co-Polymerisation) oder physikalischer Oberflächenbehandlung (z. B. Plasma) können originär inkompatible Materialien zu ausreichend werkstofflicher Kompatibilität gebracht und damit stoffschlüssig verbunden werden. Damit erweitern sich prinzipiell die Kombinationen der verfügbaren Werkstoffpaarungen, mit denen flexibler auf Anforderungen für Anwendungen reagiert werden kann. Interessante

Werkstoffkombinationen ergeben sich aus dem Wunsch nach Kosteneinsparung oder einstellbaren Werkstoffeigenschaften.

Ausgangspunkt dieser Arbeit ist das Vorhandensein von Haftungsphänomenen zwischen zwei Materialien die im Spritzgießprozess kombiniert werden. Als zuverlässige Quelle zur Interpretation dieser Haftungsmechanismen stehen für die Verarbeitung im Spritzgießprozess sogenannte Kompatibilitätsmatrizen zur Verfügung. Allerdings beschränken sich diese meist auf generelle Aussagen zur Kompatibilität bzw. Kombinierbarkeit der Materialien. Ein grundlagenorientierter Ansatz ist nicht festzustellen.

Das Ziel dieser Arbeit ist es ein Verständnis für die Zusammenhänge der Verbundbildung in der Fügezone beim Spritzgießen zu bekommen. Dabei steht auch die Erweiterung der Kompatibilitätsmatrix im Fokus. Allerdings soll die Erweiterung nicht allein auf empirischen Methoden erfolgen, sondern an Hand haftungsrelevanter, messbarer physikalischer Eigenschaften und Vorraussetzungen nachvollziehbar sein. Die Untersuchungen der Zusammenhänge Haftung und relevante Eigenschaften münden in die Bereitstellung von anwendbaren Kompatibilitätsprinzipien. Als maßgebliche Größen sind die Temperatur in der Grenzfläche und die Zusammensetzung der Fügeoberflächen identifiziert. Im Rahmen eines ingenieurmäßigen Ansatzes sollen durch die Ermittlung der Kompatibilitätsprinzipien Prognosen, Tendenzen bzw. nötige Vorraussetzungen zur Ausbildung von Verbundhaftungen möglich sein.

Maßgebliches Kriterium zur Kategorisierung der Haftung ist die Verbundfestigkeit. In dieser Arbeit wird die Verbundfestigkeit mit den haftungsrelevanten Größen Temperatur und Oberfläche korreliert. Die Herstellung der Probekörper zur mechanischen Prüfung erfolgt mit einem standardisierten Montagespritzgießwerkzeug. Die Temperaturmessung erfolgt dabei über eine an das Spritzgießwerkzeug adaptierte IR-Kamera In-situ, lokal und zeitlich aufgelöst in der Fügezone der Kunststoffe. Zur Charakterisierung der Oberfläche kommen thermoanalytische, mikroskopische und spektroskopische Methoden zum Einsatz. Um gezielt Oberflächen zu beeinflussen und die Auswirkung auf die Verbundfestigkeit zu untersuchen wird eine Fertigungszelle Plasma aufgebaut, mit der eine prozessintegrierte In-Line-Plasmabehandlung möglich ist.

Weiterhin wird der Einfluss von werkstofflichen Eigenschaften wie Inkompatibilität oder Kompatibilität auf die Verbundbildung untersucht. Prozessbehafteten Einflüssen wird durch die Variation von Verarbeitungsparametern z.B. Massetemperatur, Nachdruck oder Einspritzgeschwindigkeit Rechnung gezollt. Aber auch der Einfluss der Oberflächenmodifikation durch die Plasmabehandlung auf die Verbundfestigkeit wird durch inhärente oder variierende Plasmaparameter (Behandlungsabstand oder -zeit) untersucht.

2 Grundlagen

2.1 Entwicklung des Montagespritzgießens

Durch die Wahl der Werkstoffkombination, der Bauteilgeometrie und der Spritzgießparameter lassen sich die Eigenschaften der im Montagespritzgießen hergestellten Verbindungen gezielt einstellen: stoff-, form- oder auch kraftschlüssig bis hin zu beweglich und flexibel. Aktuelle Forschungsarbeiten und Industriekooperationen zeigen den Zusammenhang zwischen den Randbedingungen des Prozesses und den Eigenschaften der Verbindung auf /99, 100, 102, 103/.

Das Spritzgießen ist nach DIN 8580:2003-04 den urformenden Fertigungsverfahren zugeordnet /20/. Es hat in den vergangenen Jahren aufgrund der Verfahrensentwicklung und -erweiterung maßgeblich an fertigungstechnischer Tiefe gewonnen. Dazu hat u. a. die Realisierung von Fügevorgängen (Fügen durch Urformen im Sinne der DIN) beim Mehrkomponentenspritzgießen beigetragen /22/. Der Begriff Fügen bezeichnet in der Fertigungstechnik das dauerhafte Verbinden von mindestens zwei Bauteilen an einer definierten Kontaktstelle. Diese Arbeitsschritte gehen mit einer Formänderung des neu entstandenen Teils einher. Prinzipiell kann die Verbindung von fester oder beweglicher Ausführung sein /21/.

Fügen ist jedoch nicht mit Montieren gleichzusetzen. Als Montieren wird die Gesamtheit aller Vorgänge bezeichnet, die dem Zusammenbau von geometrisch bestimmten Körpern dienen und wird stets unter Anwendung von Fügeverfahren durchgeführt. Zusätzlich schließt es jedoch die Nebenfunktionen Handhaben, Justieren, Kontrollieren sowie zusätzliche Sonderoperationen mit ein (Bild 2.1) /21/.

Im industriellen Einsatz haben sich bereits zahlreiche Sonderverfahren des Spritzgießens bewährt /24, 92/. Die Kombination dieser Sonderverfahren untereinander bzw. mit zusätzlichen Prozesstechniken zum Montagespritzgießen bietet Möglichkeiten für innovative Produktentwicklungen. Mittels Mehrkomponentenspritzgießen werden zwei oder mehrere Kunststoffe in einem Spritzgießzyklus zu multifunktionellen Bauteilen verbunden. Das Mehrkomponentenspritzgießen umfasst sowohl die Kombination von Kunststoffen miteinander als auch die Kombination von Kunststoffen mit anderen Werkstoffen oder Halbzeugen wie Folien, Textilien oder Metallen /25/. Zusätzlich zum Fügevorgang werden weitere Montagevorgänge und ansonsten vor- bzw. nachgeschaltete Abläufe direkt in den Spritzgießprozess verlagert /26/.

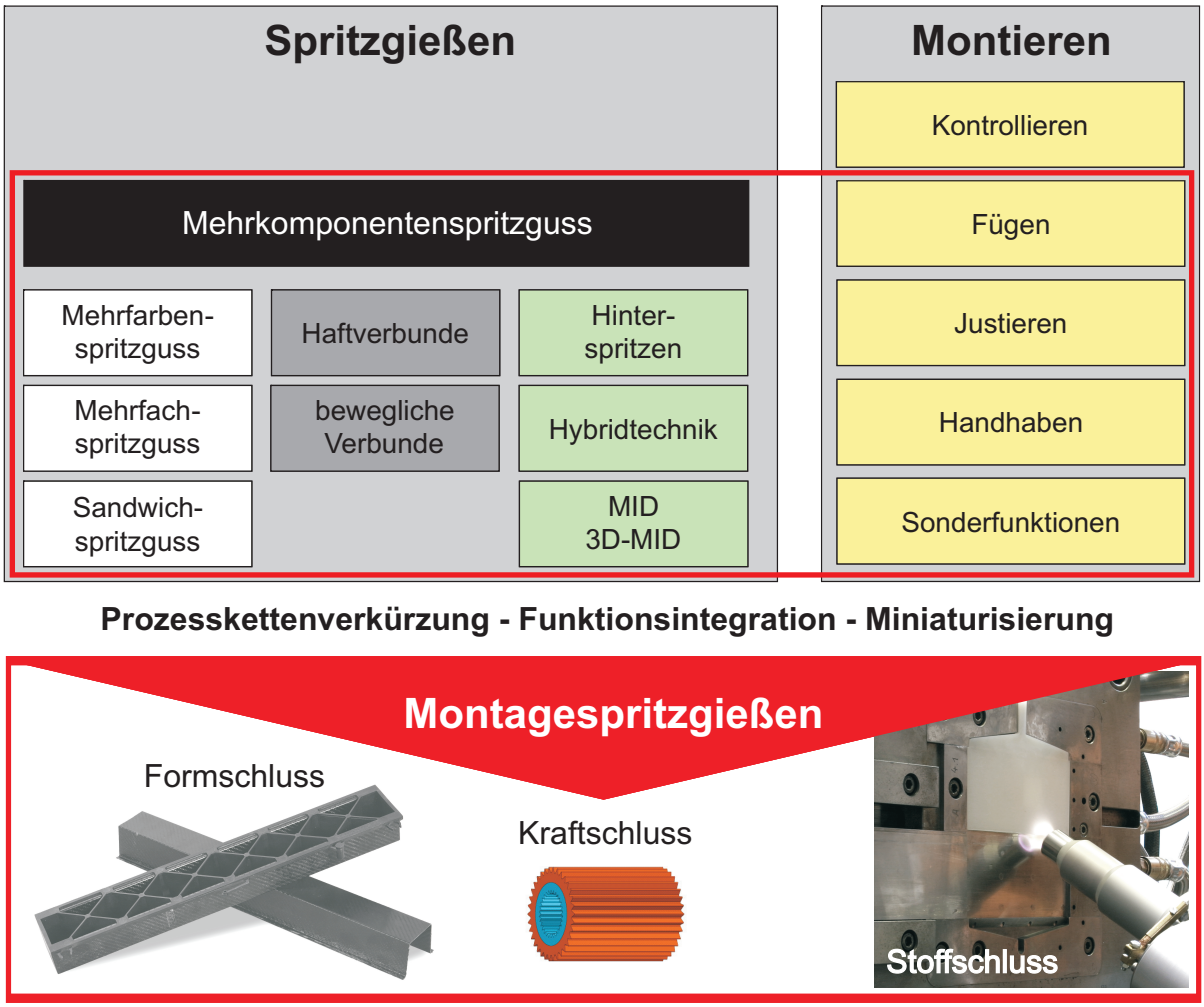


Bild 2.1: Montagespritzgießen verknüpft Mehrkomponentenspritzgießen mit Montageprozessen.

Werden diese Montageschritte nun ganzheitlich in das Mehrkomponentenspritzgießen einbezogen, verschmilzt der reine Fügevorgang mit weiteren Arbeitsschritten zum Montagespritzgießen (Bild 2.1). Dabei kann der eigentliche Montageschritt noch klar erkennbar und vereinzelbar (z.B. In-Line-Plasmavorbehandlung) in den Spritzgießprozessablauf integriert werden oder aber durch geschickte Werkzeuggestaltung (z.B. Herstellung von Rutschkupplungen) und unter Ausnutzung der Prozessparameter (z.B. Clinchen und Sicken) im Spritzgießprozess aufgehen /87, 96, 97/.

Insgesamt ist das Montagespritzgießen als ein Sonderverfahren des Spritzgießens und als Methode einer kostengünstigen Montage im Sinne der Einsparung von Arbeitsschritten zu begreifen /23/. Die Integration von Prozessschritten in den Urformvorgang zur Verkürzung der Prozesskette ermöglicht neben einer Kosteneinsparung auch eine Steigerung der Prozessrobustheit und damit der Prozesssicherheit. Um variantenreiche Produkte in unterschiedlichen Stückzahlen herstellen zu können, müssen neue Technologien zur rationellen Fertigung bereit stehen. Nur durch den

richtigen Einsatz und die konsequente Weiterentwicklung dieser Methoden und Technologien ist eine rationelle Fertigung realisierbar, um dem Kostendruck auszuweichen. Zusammengefasst gewährleistet das Montagespritzgießen die Fertigung von Bauteilen mit Vorteilen in Qualität, Zuverlässigkeit sowie Zeit- und Kostenaspekten /87, 97/. Die Ausprägung der Eigenschaften der Verbindung sowie der Einfluss der Randbedingungen des Prozesses sollen für das Montagespritzgießen aufgezeigt werden.

2.2 Bedeutung des Montagespritzgießens

Im Rahmen einer Arbeit des LKT wurde im Jahr 2006 eine Umfrage unter Spritzgießverarbeitern im Postleitzahlengebiet 9xxxx durchgeführt um die Bedeutung des Montagespritzgießens aufzuzeigen.

Obwohl 69 % der befragten Unternehmen die Montagespritzgießtechnologie einsetzen zeigt sich, dass das Montagespritzgießen lediglich einen geringen Anteil am Gesamtumsatz des Spritzgießens ausmacht (vgl. Bild 2.2). So machen mehr als die Hälfte (56 %) der Spritzgießverarbeiter weniger als 20 % ihres Gesamtumsatzes mit Sonderverfahren.

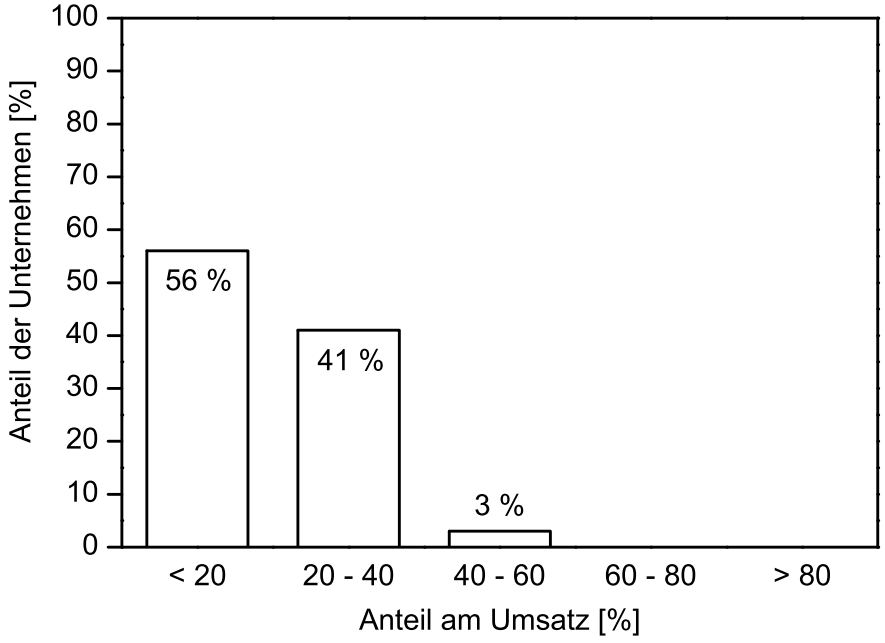


Bild 2.2: Anteil von Sonderverfahren am Umsatz

Die Zusammensetzung der eingesetzten Sonderverfahren zeigt dabei, dass die Additionsverfahren mit 53,3 % am häufigsten zum Einsatz kommen. Zu jeweils 18,3 %

wird die Gasinjektionstechnik und das Folienhinterspritzen verwendet. Sandwichverfahren, Wasserinjektionstechnik, Schäumen sowie diverse weitere Sonderverfahren kommen sind zusammen 10 % im Einsatz. Beim Einsatz des Additionsverfahrens geben die Verarbeiter an, zu 83 % mit Spritzgießmaschinen mit einem Aggregat, also im Umsetz- bzw. Einlegverfahren die Verbunde erzeugen.

Die Technologie zur Erzeugung einer Verbindung beruht in 51 % der Fälle dabei auf einer stoffschlüssigen Verbindung. Kraft- und formschlüssige Verbindungen machen zusammen die restlichen 49 % aus. Die Umfrage zeigt weiterhin, dass zur Erzeugung von stoffschlüssigen Verbunden kaum Vorbehandlungsmethoden zum Einsatz kommen. 88 % der Befragten, die Sonderverfahren einsetzen bestätigen dies. Die restlichen 12 % der Befragten geben an, mechanisch, chemisch oder physikalisch Oberflächen zu modifizieren um eine Verbundhaftung zu erzeugen.

Zusammengefasst kann man sagen, dass im Bereich des Montagespritzgießens noch ein erhebliches Entwicklungspotenzial gegeben ist. Dies äußert sich gerade in dem geringen Einsatz von Mehrkomponentenspritzgießmaschinen oder der Oberflächenmodifikation, die beide durch eine größere Freiheit bei der Verbundbildung und durch die Erweiterung der Eigenschaftskombinationen, auch von originär inkompatiblen Materialien, sehr attraktiv sind. Die befragten Firmen sehen in den Bereichen Rezyklateinsatz, Material- und Eigenschaftskombination, Integration von Montageschritten sowie Funktionsintegration das größte Wachstumspotenzial für das Spritzgießen.

2.3 Technologie des Montagespritzgießens

2.3.1 Verfahrensvarianten

Der Verbund von zwei Werkstoffen, der durch einen Montagespritzgießvorgang erzeugt wird, kann auf einer formschlüssigen, kraftschlüssigen oder stoffschlüssigen Verbindung oder einer Kombination aus den drei Verbindungstypen beruhen /39/. Die maßgebliche Größe beim Erzeugen eines Verbundes ist die Verbundhaftung oder Verbundfestigkeit σ_V.

$$\sigma_V = \frac{F}{A_V} \tag{1}$$

Die Verbundfestigkeit wird aus der gemessenen Kraft F beim Zugversuch und dem Nennquerschnitt A_V der Probe ermittelt /40/.

Dabei soll der Bestimmung der Verbundfestigkeit möglichst ein übertragbarer, einachsiger Normalspannungszustand zu Grunde liegen. Weiter Möglichkeiten Verbundfestigkeiten zu bestimmen bestehen aber auch in der Durchführung von lediglich vergleichbaren Schäl- oder Scherprüfungen.

2.3.1.1 Formschlüssig

Ein formschlüssiger Verbund entsteht durch das Ineinandergreifen von mindestens zwei Verbindungspartnern mittels geeigneter Gestaltung der Grenzflächengeometrie /85/. Dies wird durch Umspritzen, Durchbrüche oder Hinterschneidungen im Einlegeteil oder in der zuvor eingespritzten Komponente beim Anspritzen der darauffolgenden Komponente erreicht /2, 40, 85, 86/.

Die formschlüssige Verbundfestigkeit hängt von der Belastungsart, von den verwendeten Werkstoffen, den Abmessungen und der Querschnittsgeometrie des Formschlusselements ab /86/. Somit kann sowohl eine feste Verbindung realisiert werden als auch bei gezielter Nichthaftung ein beweglicher Verbund /85, 86/.

2.3.1.2 Kraftschlüssig

Kraftschluss entsteht durch die Anwendung von Kraft, welche durch geeignete Spannung erzeugt wird. Hierzu zählen z.B. Druck- oder Reibungskräfte, die durch geeignete Spiel- oder Presspassungen bestimmte Kräfte oder Momente übertragen. Dazu wird bei der Erzeugung der Verbunde gezielt die unterschiedliche Schwindung der einzelnen Werkstoffe genutzt /85, 87/. Um eine stoffliche Verbindung zu vermeiden, ist eine werkstoffliche Inkompatibilität erwünscht, zudem sind Temperatur und Druck im Kontaktbereich so einzustellen, dass ein lokales Aufschmelzen und Deformationen vermieden werden /85, 86, 88/. Durch geeignete Materialpaarung lassen sich Kriterien, wie Materialunverträglichkeit, Prozesskompatibilität und tribologische Eigenschaften, wie Reibung und Verschleiß, beeinflussen /85, 87/.

2.3.1.3 Stoffschlüssig

Um eine stoffschlüssige Verbindung im Spritzgießprozess zwischen zwei Komponenten zu realisieren, muss eine Kompatibilität der beiden Fügepartner gewährleistet sein /87/. Originär inkompatible Werkstoffe können durch chemische Modifikation (z.B. Co-Polymerisation) oder durch physikalische Oberflächenbehandlung (z.B. Plasma) stoffschlüssig gefügt werden /51, 87/. Wichtige Prozessparameter des Spritzgießprozesses wie Massetemperatur, Nachdruck, Einspritzgeschwindigkeit oder Kühlzeit des Vorspritzlings beeinflussen die Verbundhaftung maßgeblich /54, 85, 87/.

Stoffschlüssige Verbindungen beruhen auf starken Wechselwirkungen der beiden Komponenten in der Kontaktzone /87/. Wechselwirkungen bzw. Kräfte, welche die Festigkeit der Grenzschicht und damit die Verbundhaftung bestimmen, werden auch als Adhäsionskräfte bezeichnet. Diese Wechselwirkungen beruhen auf Intramolekularen aber auch intermolekularen Wechselwirkungen /2, 40/. Die wirksame Bindungsenergie ergibt sich aus der Differenz zwischen der Summe der Einzelenergien, wenn sich die beteiligten Partner unendlich weit entfernt voneinander befinden und der Energie der beiden Partner, wenn sie verbunden sind. Bindungsarten lassen sich in chemische Bindungen (Hauptvalenzbindungen) und physikalische bzw. zwischenmolekulare Bindungen (Nebenvalenzbindungen) einteilen /32/. Der dabei auftretende Widerspruch zwischen den theoretisch berechneten Adhäsionskräften und den experimentell gemessenen Verbundfestigkeiten wird auf störende Einflüsse im Festkörper zurückgeführt (Schwachstellen in der Grenzflächenschicht) /41/.

2.3.2 Maschinenkonzepte

Die zahlreichen Maschinenkonzepte für Mehrkomponentenspritzgießmaschinen werden hauptsächlich durch die Anzahl und Anordnung der Einspritzeinheiten bestimmt. Im Allgemeinen sind die Maschinen modular aufgebaut, so dass Maschinenbett, Hydraulik, Schließeinheit, Einspritzeinheit und Steuerung entsprechend kombiniert werden können. Kombinationskriterien sind konstruktive Anforderungen der Werkzeuge, Platzbedarf, Zugänglichkeit und der Einsatz von Handlinggeräten /40/.

2.3.3 Werkzeugtechnik

Die Werkzeugkonstruktion ist entscheidend für die Funktionsintegration und Möglichkeit der Teilegestaltung /40, 69/. Bild 2.3 zeigt verschiedene Möglichkeiten der Werkzeugrealisierung beim Montagespritzgießen.

Unterschieden werden kann, je nach Koordination der Einspritzvorgänge, zwischen simultanen und seriellen Verfahren und je nach Handhabung des Vorspritzlings zwischen stationären und umsetzenden, bzw. drehenden und nicht drehenden Verfahren /40, 80, 81/.

Die Vorteile der drehenden Verfahren liegen in den realisierbaren kurzen Zykluszeiten und damit der wirtschaftlichen Fertigung, da in einem Arbeitsschritt gleichzeitig ein Bauteil vor- und fertiggespritzt werden kann. Im Vergleich zur Core-Back-Technik (Kernzugtechnik) ergeben sich Vorteile in der Gestaltungsfreiheit /40/.

Bei der Core-Back-Technik oder Kernzugtechnik werden die Kunststoffe nacheinander durch verschiedene Angusssysteme eingespritzt. Nach Injektion der ersten Kom-

ponente wird die Kavität durch das Bewegen eines Einsatzes oder Schiebers vergrößert, um Platz für das Einbringen der zweiten Komponente zu schaffen. Im Vergleich zu den simultanen Verfahrensvarianten ergeben sich durch das Hintereinanderspritzen der Rohstoffe bei Beachtung der entsprechenden Kühlzeit längere Zykluszeiten. Der Vorteil der Kernzugtechnik ist die geringe Wartezeit bis zum Anspritzen der zweiten Komponente bzw. der Oberflächenvorbehandlung durch den Wegfall des Transports des Vorspritzlings /40, 82, 84/.

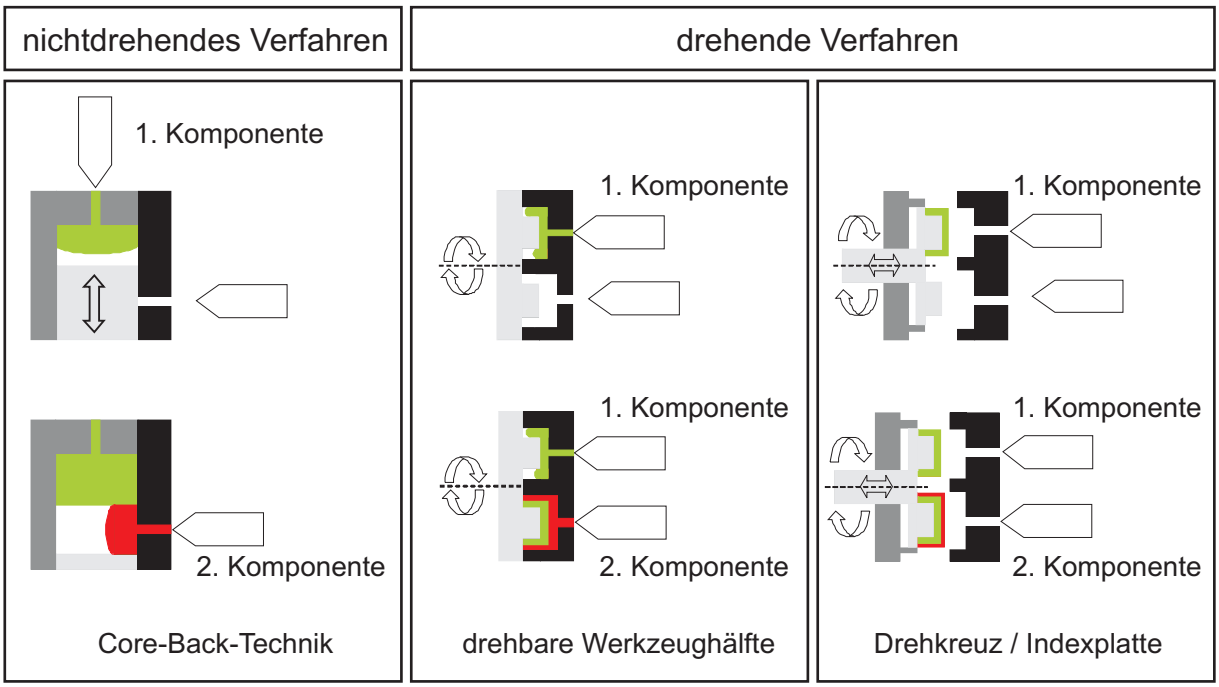


Bild 2.3: Werkzeugkonzepte für das Montagespritzgießen

2.4 Kompatibilitätsprinzipien

In der Physik wird ein Prinzip oftmals als ein Grundsatz oder eine allgemeine Regel definiert, die Ihren Ursprung in getätigten Beobachtungen und Untersuchungen hat. Im Zusammenhang mit Kompatibilität, die sich aus der Vereinbarkeit von Systemen erklärt, kann man den Begriff Kompatibilitätsprinzip als eine ermittelte Richtlinie zur Kopplung von zwei Systemen ableiten. Im übertragenden Sinne bedeutet dies für das Montagespritzgießen das Aufzeigen von werkstofflichen, verarbeitungstechnischen und konstruktiven Richtlinien zur Erzeugung eines Verbundes aus zwei oder mehreren Werkstoffen. Vor allem für Verarbeiter sind Kompatibilitätsprinzipien nützlich und werden gerne auch in Kompatibilitätsmatrizen für die Herstellung von mehrkomponentigen Bauteilen zusammengefasst /85, 87/.

Um Kompatibilitätsprinzipien für Verbunde ableiten zu können ist es wichtig, die haftungsrelevanten Einflussgrößen aus dem Montagespritzgießprozess beeinflussen

bzw. messen zu können. Einflussgrößen, die eine maßgebliche Wirkung auf die Ausbildung der Verbundhaftung haben sind nach Kenntnisstand:

- die **Temperatur** in der Kontaktzone
- und die **Oberfläche** der zu überspritzenden Komponente.

Temperatur

Um die im Kontaktbereich der Fügepartner vorherrschenden Temperaturen messen zu können und damit bei der Erklärung von Haftungsphänomenen im Montagespritzgiessprozess hinzuziehbar sind, müssen Temperaturen optisch, lokal (In-situ) und zeitlich aufgelöst während des Spritzgießprozess direkt am Bauteil in der Kontaktzone der zwei Komponenten gemessen werden.

Oberfläche

Damit der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf die Haftung korrelierbar ist, werden Oberflächenanalysen mittels Kontaktwinkelmessung und ESCA-Messung (Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse) durchgeführt. Die Messung des Kontaktwinkels lässt Rückschlüsse auf die Oberflächenspannungen sowie die Polaritäten in der Grenzfläche zu. Unterstützt werden die Analysen durch ESCA-Messungen. Diese Untersuchungsmethode wird eingesetzt, um Oberflächenmodifikationen zu detektieren sowie den Aktivierungseffekt, der von chemischen oder physikalischen Oberflächenvorbehandlungen bewirkt wird, nachzuweisen. Spektroskopische und mikroskopische Methoden können zur Charakterisierung der Oberfläche, speziell zur Untersuchung der Rauheit und der Morphologie herangezogen werden. Durch eine Plasmabehandlung kann die Oberfläche gezielt verändert werden um den Einfluss der Modifizierung der Oberflächenstruktur und Oberflächenzusammensetzung auf die Verbundhaftung zu untersuchen.

2.4.1 Kompatibilitätsmatrix

Zum Vergleich der stofflichen Kombinierbarkeit von Werkstoffen werden vor allem von Materialherstellern Materialkompatibilitätsmatrizen zur Verfügung gestellt /40, 54, 90/.

Derartige Matrizen besitzen allerdings eine eingeschränkte Aussagefähigkeit, da sie die immanenten Werkstoffeigenschaften nicht widerspiegeln. Materialmodifikationen und Unterschiede in der genauen Materialzusammensetzung selbst gleicher Materialgruppen werden nicht näher betrachtet. Eine Übertragbarkeit der Ergebnisse auf

eine ganze Materialgruppe ist daher nicht möglich /54/. Weitere Einflussgrößen auf die Verbundhaftung wie Temperatur und Oberflächenbeschaffenheit sind ebenfalls nicht enthalten. Durch den Einsatz und die Berücksichtigung von Kompatibilitätsprinzipien lässt sich eine Kompatibilitätsmatrix allerdings erweitern.

ohne Kompatibilitätsprinzipien

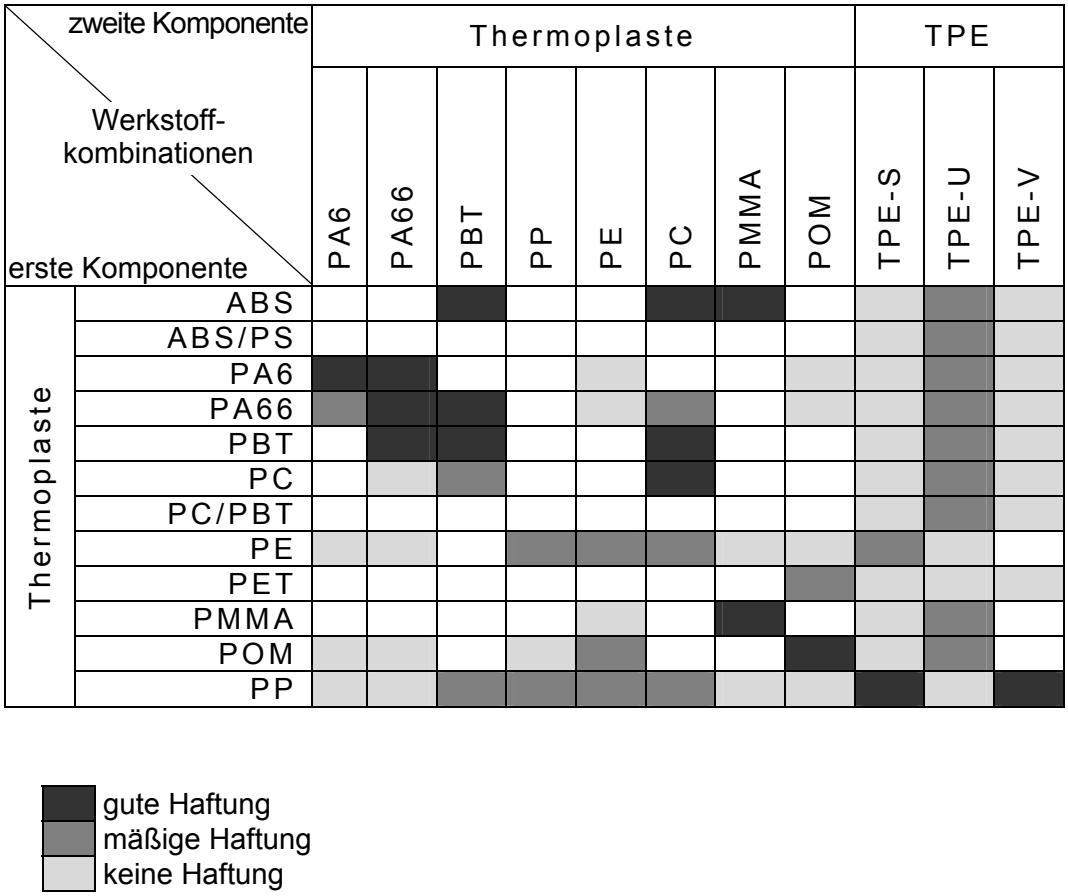


Bild 2.4: Kompatibilitätsmatrix ohne die Anwendung von Kompatibilitätsprinzipien /91/

2.5 Mechanismen bei der stoffschlüssigen Verbundbildung

Kohäsion bezeichnet die Anziehungskräfte zwischen Atomen bzw. Molekülen innerhalb eines Stoffes. Die Anziehungskräfte beruhen hauptsächlich auf Hauptvalenzbindungen, auch chemische oder primäre Bindungen genannt. Zusätzlich können Nebenvalenzbindungen eine Anziehung ermöglichen /40, 104/.

Eine adhäsive Haftung zwischen zwei Fügepartnern entsteht auf Grund intermolekularer Kräfte in der Grenzfläche. Diese intermolekularen Kräfte beruhen auf Nebenvalenzbindungen /2, 56/.

Die Eigenschaften von Haupt- bzw. Nebenvalenzbindungen sind in Bild 2.5 aufgeführt /32, 51, 57, 58/.

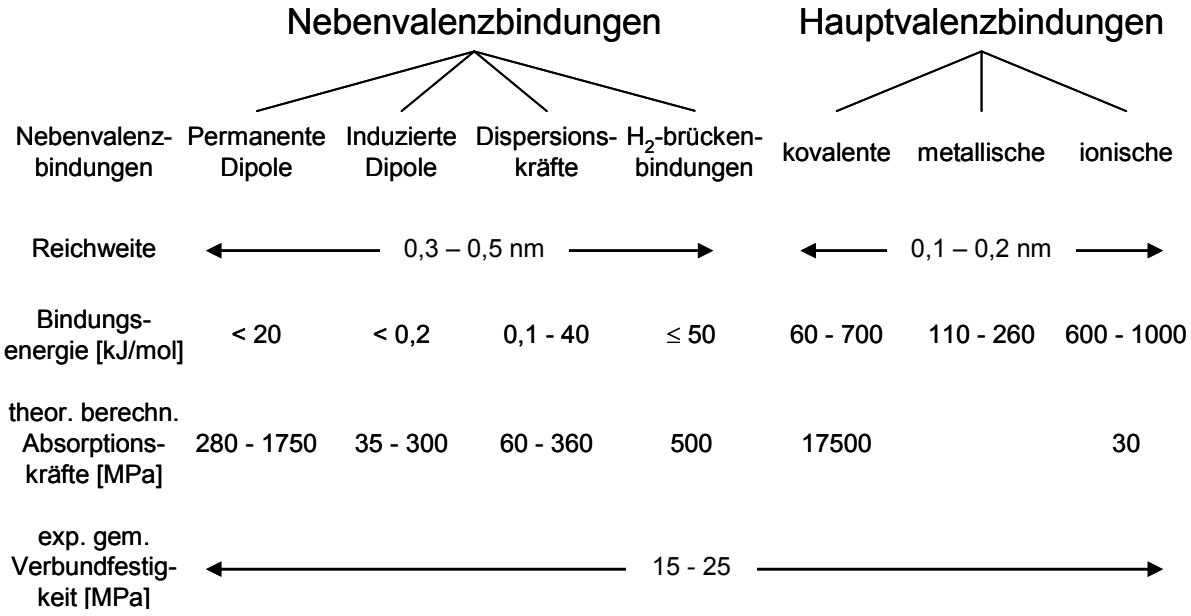


Bild 2.5: Haupt- und Nebenvalenzbindungen

2.5.1 Kohäsion

Die bei Kunststoffen vorkommenden kovalenten Bindungen wirken innerhalb der Molekülkette. Welche kohäsiven Bindungsmechanismen im Montagespritzgießen bei der Verbundbildung eine Rolle spielen ist nicht genau bekannt. Nach /40, 54, 60/ wird jedoch chemischen oder Hauptvalenzbindungen beim Montagespritzgießen keine Bedeutung zugemessen. Laut /84/ sind Hauptvalenzbindungen beim Verbundspritzgießen von unmodifizierten Thermoplasten eher unwahrscheinlich.

2.5.2 Adhäsion

Es gibt grundsätzlich keine universell anwendbare Adhäsionstheorie, die sämtliche bisher ermittelten Erkenntnisse berücksichtigt oder alle komplexen Wirkmechanismen der Adhäsion entschlüsseln kann /44/. Deshalb werden zur Erklärung der Adhäsion verschiedene Modelle aufgestellt, welche als Adhäsionstheorien bezeichnet werden (Bild 2.6) /32/.

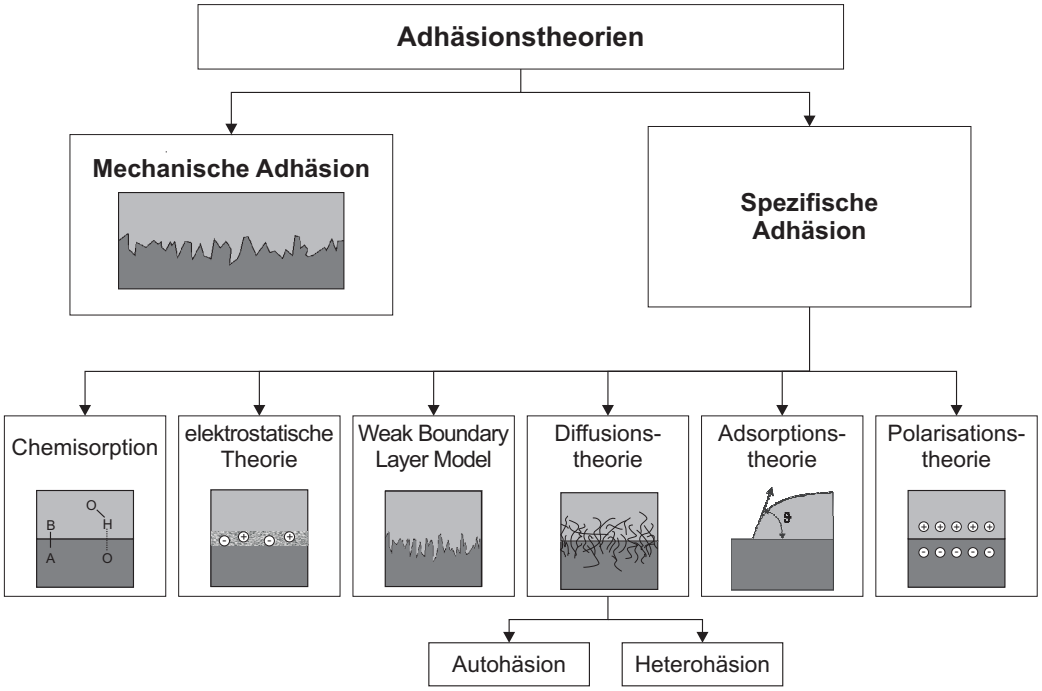


Bild 2.6: Adhäsionstheorien

2.5.2.1 Mechanische Adhäsion

Die Theorie der mechanischen Adhäsion zählt zu den ältesten Theorien der Adhäsionsforschung. Sie beinhaltet die Verankerung bzw. Verzahnung einer Beschichtung mit der Substratoberfläche. Dabei dringt das Beschichtungsmaterial in Poren, Hohlräume und Vertiefungen einer stark strukturierten Oberfläche des Substrats ein (Druckknopfprinzip). Dieses Adhäsionsmodell beschreibt im Wesentlichen die Verklebung von stark porösen Substraten (Holz, Papier), d.h. es wird eine genügend hohe Oberflächenrauheit vorausgesetzt. Zwar kann diese Theorie auf andere Werkstoffe übertragen werden, doch kann sie keine Erklärung bieten, warum auch auf vollkommen glatten oder polierten Oberflächen eine Haftung erzielt werden kann /32, 45/. Der rein mechanischen Adhäsion wird nur geringe Bedeutung zugemessen /41/.

2.5.2.2 Spezifische Adhäsion

Da Adhäsion nicht nur ein mechanisches Phänomen ist, wurde der Begriff der spezifischen Adhäsion ergänzend zur mechanischen Adhäsion eingeführt /30/. Die spezifische Adhäsion unterscheidet zwischen physikalischen, chemischen oder thermodynamischen Wechselwirkungen der beiden Grenzflächen. Der Wirkungsbereich der Adhäsionskräfte ist kleiner als 1 nm /46, 47/.

Die spezifische Adhäsion beinhaltet sechs verschiedene Theorieansätze:

- Chemisorption
- Elektrostatische Theorie
- Weak Boundary Layer Modell
- Diffusionstheorie
- Adsorptionstheorie
- Polarisationstheorie

Chemisorption

Bei der Chemisorptionstheorie wird angenommen, dass sich zwischen den Grenzschichten chemische Bindungen ausbilden. Bei Metallklebungen konnten chemische Bindungen experimentell nachgewiesen werden, wohingegen dieser Nachweis bei Kunststoff-Kunststoff-Verbunden bisher noch nicht gelungen ist /46/.

Elektrostatische Theorie

Nach Derjaguin kommt es in der Grenzfläche zur Bildung einer elektrischen Doppelschicht, wodurch zwischen den Fügepartnern Adhäsionskräfte entstehen /48/. Diese elektrische Doppelschicht entsteht durch das Streben nach thermodynamischem Gleichgewicht in der Grenzfläche. Die Potentialdifferenz beider Kontaktpartner wird durch Energie- und Stofftransport ausgeglichen, wobei sich eine positive und negative Raumladung, d.h. eine elektrostatische Doppelschicht ausbildet /41/. Die durch die Doppelschicht entstandenen elektrostatischen Kräfte bewirken dann den Widerstand gegen eine trennende Beanspruchung /45/. Es wird angenommen, je ähnlicher die Werkstoffe des Fügeteils sind, desto kleiner ist die elektrische Doppelschicht und somit auch die Adhäsion. Bei einem Metall-Polymer-Verbund würde sich dieser Zusammenhang als haftungssteigernd erweisen /46/. In der aktuellen Literatur wird aber dieser Ansatz für die Erklärung von Haftungsphänomenen bei Kunststoff-Kunststoff-Verbunden nicht weiterverfolgt.

Weak Boundary Layer Modell

Das Modell der schlechten Grenzschichten (Weak Boundary Layer) wurde erstmals von Bikerman vorgestellt /49/. Diese Theorie besagt, dass sich bei Verbunden eine Zwischenschicht ausbildet, die einen direkten Verbund der Fügeteile verhindert.

Hervorgerufen wird diese Schicht von demjenigen Fügepartner, der die geringeren Kohäsionskräfte besitzt. Häufig wird dieser Ansatz dazu benutzt, alle Adhäsionsvorgänge, die durch keine anderen Theorien erklärbar sind, auf das Vorhandensein der Weak Boundary Layer zurückzuführen /45, 49/. Ursachen dieser schlechten Grenzschichten sind Verunreinigungen der Oberfläche, Luft- oder Gaseinschlüsse (bedingt durch schlechte Benetzung der Phasengrenzen der Substrate), sowie Reaktionsprodukte der Substrate untereinander oder mit der umgebenden Luft (z.B. Metalloxide).

Diffusionstheorie

Die Diffusionstheorie basiert auf der Interdiffusion der zu fügenden Substrate. Dabei kommt es über die Grenzfläche hinweg zu einer Penetration von Makromolekülen bzw. Polymerketten in den Fügepartner. Die Adhäsion an der Phasengrenze zwischen zwei chemisch identischen Materialien wird als Autohäsion bezeichnet, wogegen die Adhäsion zwischen verschiedenen Materialien als Heterohäsion bezeichnet wird /62, 63/. Sie bietet eine Erklärung für die Adhäsion bei Polymer-Polymer-Verbunden. Die Interdiffusion kommt durch die Mikro-Brown'sche Molekularbewegung in beiden Phasengrenzflächen zustande /56, 61/. Dieses Haftungsphänomen der Interdiffusion von Makromolekülketten setzt neben einer ausreichenden Beweglichkeit der Moleküle, die von der Temperatur abhängig ist, weiterhin Polymere voraus, die löslich sind sowie genügend Kettenmobilität besitzen. Eine weitere Bedingung zur Ermöglichung der Interdiffusion ist, dass die Polymere keine wesentlichen Vernetzungen aufweisen /60/. Bei der Verbindung von Polymeren mit Metallen spielt diese Theorie eine eher untergeordnete Rolle /8/.

Adsorption

Die Adsorptionstheorie bezieht sich auf interatomare und -molekulare Kräfte und Wechselwirkungen entlang der Grenzflächen. Nach dieser Theorie setzt die Ausbildung von adhäsiven Kräften eine ausreichende Annäherung der Moleküle der Fügepartner voraus /12, 50/. Da die Reichweite der Bindungskräfte unterhalb 1 nm ist, müssen die Haftpartner zur Erzielung hoher Verbundfestigkeiten in nahezu molekularen Kontakt kommen /44/. Um diesen Kontakt zu gewährleisten, muss deswegen zwischen den Partnern eine ausreichende Benetzung stattfinden. Als Benetzung bezeichnet man die Ausbildung einer Grenzfläche zwischen zwei Partnern A und B /51/. Je größer die Anziehungskraft der Partner ist umso geringer ist die Grenzflächenspannung, woraus eine gute Benetzung resultiert /51/. Die Benetzung, und damit auch mittelbar die potenzielle adhäsive Haftung, hängt in starkem Maße von den Oberflächenspannungen der Verbundpartner ab /32, 52/. Die Neigung zur Be-

netzung kennzeichnet der Spreitungsdruck p_{sp}. Je größer der Spreitungsdruck ist umso besser ist die Benetzung.

$$p_{sp} = \sigma_A - \sigma_B - \sigma_{AB} \tag{2}$$

Dabei ist σ_A - σ_B die Differenz der Oberflächenspannung der Fügeteile und σ_{AB} die Grenzflächenspannung. Partner A (fest) wird dabei von Partner B (flüssig, schmelzeflüssig) benetzt. Wie aus der Gleichung abzulesen ist, kann die Benetzung positiv beeinflusst werden, wenn man die Oberflächenspannung des Festkörpers erhöht.

Die adhäsive Haftung wird auch als Adhäsionsarbeit W_{ad} bezeichnet. Diese Adhäsionsarbeit, die ebenfalls von den Oberflächenspannungen der Komponenten abhängt, kennzeichnet das Maß der Arbeit, das benötigt wird um zwei Oberflächen A und B zu trennen. Sie kann durch die Dupré-Gleichung beschrieben werden:

$$W_{ad} = \sigma_A + \sigma_B - \sigma_{AB} \tag{3}$$

Die Adhäsionsarbeit steigt durch die Erhöhung der Oberflächenspannungen der beteiligten Fügepartner A und B. Da die Oberflächenspannung des flüssigen Partners B nur schwer erhöht werden kann (z.B. durch Abkühlung), wird zur Erhöhung der Adhäsionsarbeit die Oberflächenspannung des festen Partners A durch Vorbehandlung erhöht /8, 32, 53, 98, 101/.

Die Bestimmung der Oberflächenspannung eines festen Fügepartners erfolgt über die statische Messung am liegenden Tropfen (Bild 2.7). Durch die Auftragung einer definierten Testflüssigkeit mit bekannter Oberflächenspannung auf einen Festkörper bildet sich ein Tropfen im Kräftegleichgewicht und damit ein Young'scher Kontaktwinkel ϑ aus /12/.

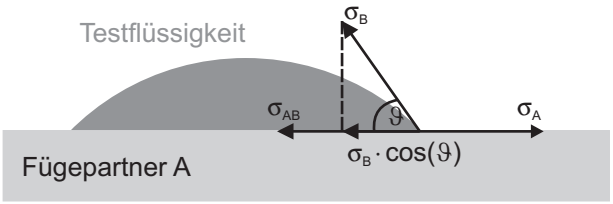


Bild 2.7: Kräftegleichgewicht am liegenden Tropfen

Da die Oberflächenspannung von Festkörpern σ_A genauso wie die Grenzflächenspannung σ_{AB} nicht direkt gemessen werden kann, ergeben sich nach der Gleichung von Young

$$\sigma_A = \sigma_{AB} + \sigma_B \cdot \cos(\vartheta) \tag{4}$$

zwei unbekannte Terme. Durch den Einsatz von Zustandsgleichungen (z.B. nach Wu oder Neumann) kann die Grenzflächenspannung σ_{AB} eliminiert werden, so dass durch die Messung des Kontaktwinkels ϑ und der Kenntnis über die Oberflächenspannung σ_B der Testflüssigkeit die Oberflächenspannung des Festkörpers A bestimmt werden kann. Nach Wu, der weiterhin in polare und dispersive Anteile (σ^P bzw. σ^D) unterscheidet, wird die Grenzflächenspannung nach der Methode des harmonischen Mittels bestimmt /12/. Neumann lässt bei seiner Bestimmung der Grenzflächenspannung die polaren Anteile der Oberflächenspannung unberücksichtigt /51/.

(Wu)
$$\sigma_{AB} = \sigma_A + \sigma_B - 4\left(\frac{\sigma_B^D \cdot \sigma_A^D}{\sigma_B^D + \sigma_A^D} + \frac{\sigma_B^P \cdot \sigma_A^P}{\sigma_B^P + \sigma_A^P}\right) \tag{5}$$

(Neumann)
$$\sigma_{AB} = \sigma_A + \sigma_B - 2\sqrt{\sigma_A \cdot \sigma_B} \cdot e^{-\beta(\sigma_B - \sigma_A)^2} \tag{6}$$

Zur Ermittlung der polaren und dispersiven Anteile der Oberflächenspannungen ist es allerdings nötig, die Messung mit mindestens zwei Testflüssigkeiten durchzuführen /54, 93/.

Die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten oder hochviskosen Stoffen kann direkt mit der Stempel Methode gemessen werden. Dabei wird die Prüfflüssigkeit auf einen vergoldeten Stempel aufgebracht bzw. ein Granulatkorn auf dem Stempel unter Inertatmosphäre zur Verhinderung von Abbaureaktionen aufgeschmolzen. Durch das Kräftegleichgewicht zwischen Oberflächenspannung und der auf die Flüssigkeit wirkenden Schwerkraft bildet sich eine spezifische Tropfenkontur aus (Bild 2.8).

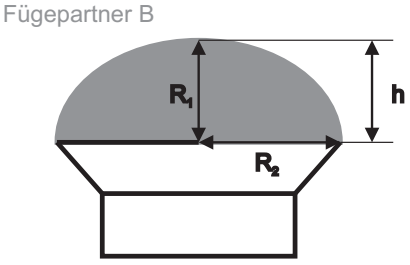


Bild 2.8: Stempel Methode zur Bestimmung von σ_B

Durch die Kontur und die Dichte kann die Oberflächenspannung σ_B mittels der Young-Laplace-Gleichung bestimmt werden (vgl. Formel (7)).

$$\sigma_B = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot h}{\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)} \qquad (7)$$

Die polaren Anteile der Oberflächenspannung ändern sich in ähnlichem Maße mit der Temperatur wie die Gesamtoberflächenspannung /12/.

Polarisationstheorie

Die Polarisationstheorie beruht auf dem Dipolcharakter der Moleküle. Begründer dieser Theorie ist De Bruyne /59/. Die Haftung wird dabei über die molekularphysikalischen Wechselwirkungen in der Grenzfläche von Fügepartnern erklärt. Eine optimale adhäsive Verbindung ist laut De Bruyne nur dann möglich sind, wenn beide Fügeteiloberflächen die gleiche Polarität besitzen. Die Anwesenheit funktioneller Gruppen (Hydroxyl-, Carboxyl-, Carbonylgruppen) an der Oberfläche soll somit eine verbesserte Verbundhaftung zur Folge haben /5, 6, 7/.

2.6 Oberflächenmodifikation / Plasmatechnologie

Aufgrund der hohen erzielbaren Leistungsfähigkeit und der Umweltfreundlichkeit gewinnen Vorbehandlungsverfahren zur Oberflächenmodifikation, die auf physikalischen Prozessen beruhen, immer mehr an Bedeutung. Physikalische Vorbehandlungen, die vor allem bei Kunststoffen zum Tragen kommen, sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

Verfahren unter Einsatz energiereicher Strahlen	Thermische Verfahren	Elektrische Verfahren
Elektronenbestrahlung	Beflammen	Niederdruckplasma
Radioaktive Bestrahlung	Plasma Gun	Atmosphärendruck-Plasma (z.B. Korona-Verfahren, OpenAir®-Plasma)
Laserstrahlung	Mikroplasma	
UV-Strahlen		

Tabelle 2.1: Vorbehandlungsmethoden zur Oberflächenmodifikation von Kunststoffen /30/.

2.6.1 Elektrische Verfahren

Durch elektrische Verfahren können Plasmen erzeugt werden. Die Verfahren beruhen dabei auf demselben Wirkprinzip: Zwischen zwei Elektroden wird eine Spannung angelegt, die zunächst die in der Luft vorhandenen geladenen Teilchen beschleunigt.

Ab einer gewissen Spannung bzw. Feldstärke zwischen den Elektroden werden zusätzliche Ladungsträger erzeugt, es kommt zu einer Zündung. Je nach Stromfluss kann man im Gleichstrombetrieb Dunkelentladung, Glimmentladung, Bogenentladung, Koronaentladung und Funkenentladung unterscheiden /33/.

2.6.2 Erzeugung von Plasmen

Unter Plasma versteht man ein (teilweise) ionisiertes Gas, das aus Elektronen, Ionen, Neutralgasteilchen und Radikalen besteht (vgl. Bild 2.9) /31/. Aufgrund der im Plasma vorhandenen beweglichen Ladungsträger besitzt ein Plasma eine hohe elektrische Leitfähigkeit. Nach außen hin verhält es sich jedoch elektrisch neutral und wird somit auch als quasineutral eingestuft /15/.

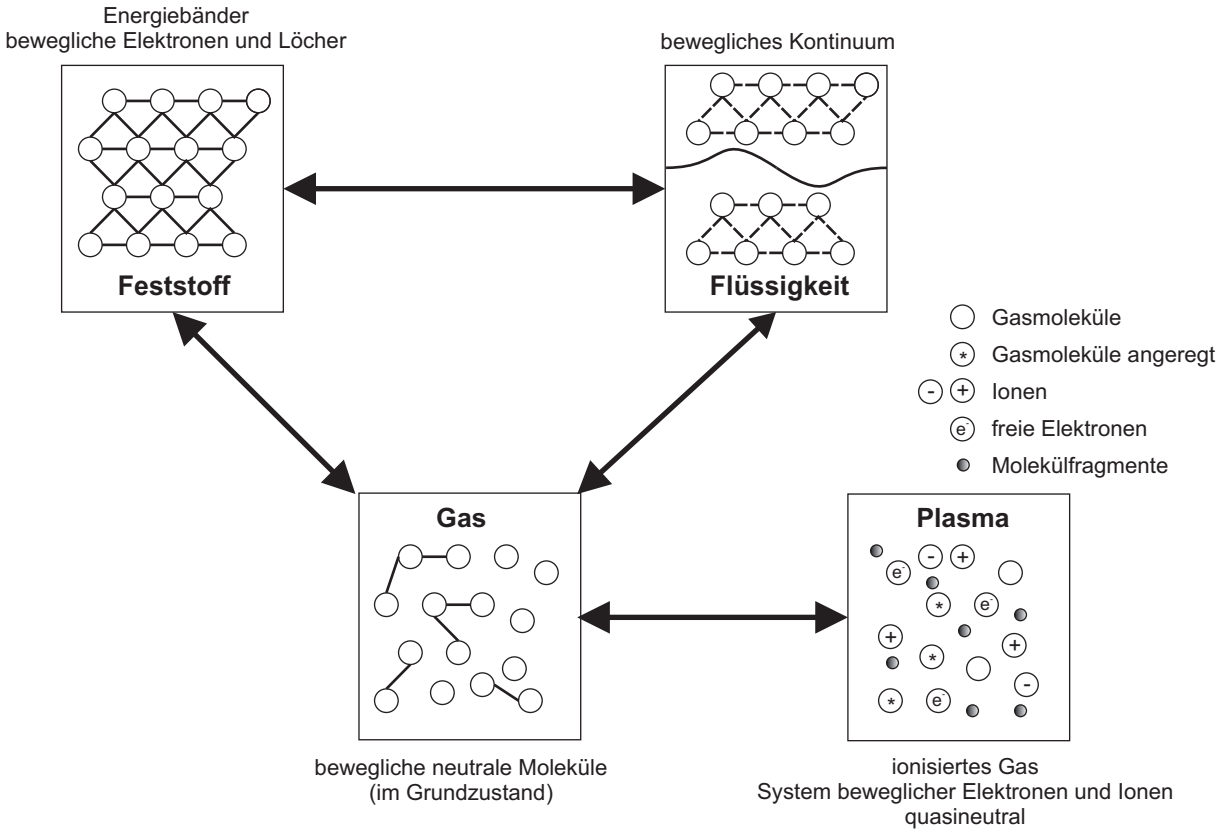


Bild 2.9: Aggregatszustände von Materie

Die freien Elektronen und positiven Ionen bewirken einen Strom leitendes Gas, ein Magnetfeld wird aufgebaut oder elektronische Wellen emittiert /8, 28/. Ein Gas kann unter geeigneten Bedingungen durch Zuführen von Energie, bspw. in Form von Wärme, elektromagnetischer Strahlung oder elektrischer Spannung, zu einem Plasma angeregt werden. Man bezeichnet daher Plasma auch als vierten Aggregatszustand. Anhand von Geschwindigkeits- bzw. Energieverteilungsfunktionen der Plas-

mabestandteile lässt sich dieses durch die Temperatur charakterisieren /9/. Die zugeführte Energie wird beim Kontakt mit der Materialoberfläche wieder freigegeben und steht dort für weitere Reaktionen zur Verfügung /29/. Folgende Reaktionen treten bei der Erzeugung von Plasma auf:

Ionisierung

Durch Energiezufuhr werden Elektronen aus der Atomhülle gelöst und das Atom in ein positives Ion A^+ und ein Elektron e gespalten. Die Energieeinbringung geschieht z.B. durch Strahlung, Teilchenstöße oder elektrische Felder /33/. Als zwei Ionisierungsvorgänge können die Elektronen-Stoßionisierung (Formel (8)) und die Photoionisierung durch energiereiche Strahlung $h \cdot f$ (Formel (9)) genannt werden.

$$A + e \rightarrow A^+ + e + e \tag{8}$$

$$A + h \cdot f \rightarrow A^+ + e \tag{9}$$

Der Ionisierungsgrad x (Formel (10)) beschreibt dabei, wie viele der Neutralteilchen im ionisierten Zustand vorliegen.

$$x = \frac{n_e}{n_0 + n_e} \tag{10}$$

n_e = Elektronendichte; n_0 = Neutralteilchendichte

Aus dem Ionisierungsprozess folgt die Quasineutralität als eine charakteristische Eigenschaft des Plasmas. Die Anzahl der negativen und positiven Teilchen muss demnach gleich sein /33/.

Rekombination

Rekombination ist die Umkehrung der Ionisierung. Aus Ionen und Elektronen oder zwei Ionen unterschiedlicher Ladung werden wieder neutrale Teilchen gebildet. Zwingend ist dabei die Energieabgabe in Höhe der Ionisierungsenergie. Dies bedeutet dass Rekombinationen nur an der Wand des Plasmabehältnisses oder unter Einwirkung eines dritten Teilchens vorkommen können. Eine direkte Rekombination (Ion-Elektron-Rekombination) von positiven Ionen mit Elektronen (Formel (11)) ist sehr unwahrscheinlich, da die überschüssige Energie an ein drittes Teilchen abgegeben werden muss. Als mögliche Variante hiervon ist die Elektronen-Stoßrekombination (Formel (12)) zu nennen.

$$A^+ + e \rightarrow A \text{ (nicht möglich)} \tag{11}$$

$$A^+ + e + e \rightarrow A + e \quad (12)$$

Gase mit hoher Elektronenaffinität können negative Ionen bilden. Diese stehen dann für eine Ionen-Ionen Rekombination (Formel (13), (14)) zur Verfügung. Die dabei freiwerdende Energie ist in den entstehenden Neutralteilchen enthalten /22/. Diese können als angeregte Teilchen A^* oder als Teilchen mit hoher kinetischer Energie $B_{(schnell)}$ vorkommen.

$$A^+ + B + e \rightarrow A + B + Energie \quad (13)$$

$$A^+ + B + e \rightarrow A^* + B_{(schnell)} \quad (14)$$

Die Umkehrung der Photoionisation ist die Strahlungsrekombination (Formel (15). Je nach Gasart können noch weitere Rekombinationsprozesse vorkommen.

$$A^+ + e \rightarrow A^* + h \cdot f \quad (15)$$

2.6.2.1 Niederdruckplasma

Niederdruckplasma wird durch Ionisierung eines oder mehrerer Arbeitsgase in einer Vakuumkammer erzeugt. Niederdruckplasmen können bei Drücken von 10^{-6} bis 10^{-3} bar erzeugt werden /34/. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen ist hier lang genug, um die Erzeugung neuer Ladungsträger im Prozessgas zu bewirken /33/. Stoßprozesse zwischen enthaltenen Teilchen sind so selten, dass die Temperaturen von Ionen und Elektronen sehr unterschiedlich sind. Es handelt sich demnach um Nichtgleichgewichtsplasmen. Die Temperatur der Ionen liegt im Bereich der Raumtemperatur, die der Elektronen erreicht mehrere 10000 K. Für die Oberflächenbehandlung von Kunststoffen ist dies von besonderem Interesse, da dadurch eine thermische Schädigung nahezu ausgeschlossen ist /32/. Man spricht weiterhin daher auch von nicht-thermischem oder kaltem Plasma. Außerdem lassen sich mit Niederdruckplasma aufgrund seiner guten Spaltgängigkeit auch komplexe Bauteilgeometrien bestrahlen. Die bei der Behandlung eventuell entstehenden gesundheitsschädlichen Reaktionsprodukte können abgesaugt werden. Darüber hinaus ermöglicht die Vielzahl von prozesstechnischen Parametern (elektrische Anregung, Prozessdruck, Prozessgas) eine auf den Anwendungsfall zugeschnittene Oberflächenbehandlung /15, 31/.

Als großer Nachteil dieser Verfahrensvariante ist jedoch der mit der Vakuumisierung der Arbeitskammer einhergehende Mehraufwand zu sehen. Des Weiteren muss die Problematik des Formteilhandlings entsprechend gelöst werden. Zudem ist die Grö-

ße des Werkzeugs und damit des zu fertigenden Bauteils abhängig von den Dimensionen der Vakuumkammer.

2.6.2.2 Atmosphärenverfahren

Wie schon der Name sagt, wird diese Art Plasma im Gegensatz zum Niederdruckverfahren bei Umgebungsdruck erzeugt. Die Freie Weglänge (vor dem Zusammenstoß mit anderen Teilchen) der im Plasma enthaltenen Elektronen ist in Gasen bei Atmosphärendruck sehr klein. Dies bedeutet, dass der Energiegehalt zwischen Elektronen und Ionen durch häufige Stoßprozesse ausgeglichen wird. Die Temperatur dieser Gleichgewichtsplasmen kann einige Tausend Grad Celsius erreichen /33/. Anlagen zur Erzeugung von Atmosphärendruckplasmen bestehen aus einem Generator zur Energieeinspeisung und einer Plasmadüse mit Elektroden, zur Erzeugung und zum gerichteten Austreiben des Plasmas.

Korona Plasma

Beim Korona Verfahren wird zwischen zwei Elektroden eine hochfrequente Spannung angelegt, die durch Ionisation aus dem umgebenden Luftsauerstoff hoch reaktives Ozon entstehen lässt. Wird nun zwischen die Elektroden ein isolierender Werkstoff (Kunststoff, Papier, Textilien) eingebracht, so wird dessen Oberfläche mit Ionen beschossen, daher chemisch modifiziert bzw. gereinigt. Im Hinblick auf die Ozonbildung ist eine Absaugvorrichtung oder auch ein Ozon-Katalysator notwendig. Die Leistungsdichte beträgt ca. 0,005 W/mm² /30, 31, 35/.

OpenAir®

Das von der Firma Plasmatreat, Steinhagen, patentierte OpenAir®-Plasma-Verfahren arbeitet bei Umgebungsdruck, damit ohne Vakuumsystem und meist nur mit Luft als Prozessgas. Das Plasma wird innerhalb einer Plasmakammer mittels Hochspannungsentladung gebildet. Eine gezielte Luftströmung entlang der Entladungsstrecke separiert die erzeugten Plasmabestandteile und transportiert die aktivierten Teilchen mit hoher Geschwindigkeit durch eine Blende auf das zu behandelnde Substrat.

2.6.3 Eigenschaften von Plasmen

Wesentliche Kenngrößen, mit denen ein Plasma charakterisiert werden kann, sind Elektronendichte n_e, Ionisierungsgrad x, Plasmafrequenz f_p, Ionentemperatur T_i, Gastemperatur T_g, Elektronenenergie kT_e und Elektronenstoßfrequenz v_e /33/.

Energie des Plasmas

Die Energie eines Plasmas kann durch eine Temperatur T [K], Spannung U [V], Frequenz f [Hz] oder Geschwindigkeit v [m/s] angegeben werden. Dies ergibt sich aus folgenden äquivalenten Ausdrücken für Energie: kT, eU, $mv^2/2$ bzw. $h \cdot f$.

Temperaturen eines Plasmas

Die Energien kT der einzelnen Plasmateilchen sind zum Teil sehr unterschiedlich. Es müssen daher Temperaturen für das Gas T_{Gas}, die Elektronen T_e und Ionen T_i zur Beschreibung eines Plasmas herangezogen werden. Bei Hochdruckplasmen gilt näherungsweise $T_{Gas} = T_e = T_i$. Sie werden auch Gleichgewichtsplasmen bzw. isotherme Plasmen genannt. In Gleichgewichtsplasmen ist die Stoßzahl der enthaltenen Teilchen sehr hoch. Energieunterschiede zwischen den Teilchen werden so ausgeglichen. Niederdruckplasmen sind nicht-isotherme Plasmen. Sie weisen zum Teil sehr unterschiedliche Temperaturen zwischen den enthaltenen Teilchen auf. Niederdruckplasmen können deshalb nur im Teilvakuum vorkommen, wo die Stoßzahl der enthaltenen Teilchen so gering ist, dass Energieunterschiede nicht ausgeglichen werden können.

2.6.4 Oberflächenmodifikation durch Plasmen

Je nach eingesetztem Arbeitsgas, zu behandelndem Werkstoff und Prozessparametrisierung kann eine Plasmabehandlung unterschiedliche Auswirkungen haben und dabei verschiedene Funktionen erfüllen. Dadurch entsteht eine Oberflächenmodifikation mit einer großen Ausprägungsvielfalt.

2.6.4.1 Oberflächenaufrauung, Oberflächenglättung

Je nach Substratart, Prozessgas und Prozessparametern kommt es zu einer Oberflächenaufrauung oder -glättung. In der Textilindustrie haben sich Plasmaverfahren zur Aufrauung von Textilfasern etabliert. Die Kleb- und Färbbarkeit von Stoffen wurde mit diesen Verfahren erheblich verbessert /33/. Auftretende Topografieänderungen sind im Allgemeinen auf thermische Effekte und chemische Reaktionen zurückzuführen /34/.

Bei der Plasmabehandlung können durch das Auftreffen hochenergetischer Partikel Mikrotrichter entstehen. Durch eine zu intensive Behandlung können auch Oberflächen aufschmelzen oder verbrennen. Durch die Verwendung von Sauerstoff oder CO_2 anstatt Luft kann die Oberfläche des Kunststoffs aufgeraut werden /42/. Laut Greenwood et. al. /68/ führt eine Plasmabehandlung zu einer Einebnung bzw. Glät-

tung einer rauen Oberfläche. Ebenfalls wird berichtet, dass raue Oberflächen geglättet werden, aber glatte Oberflächen nach der Plasmabehandlung keine Veränderungen in der Rauheit zeigen. Die beobachteten Phänomene werden auf die Temperatur des Plasmas und das damit verbundene Abschmelzen der Rauheitsspitzen und Rekristallisation zurückgeführt /13, 43, 69/.

2.6.4.2 Reinigung

Der Reinigungseffekt des Plasmas wird durch unterschiedliche Mechanismen erzeugt. Die Oberfläche wird mit Ionen und Elektronen beschossen. Es kommt zu mechanischem oder chemischem Abtrag der Verunreinigung /33/. Bei starker Temperaturerhöhung können die Fremdstoffe auch verdampft werden. Die meisten Arbeitsgase enthalten Sauerstoff, welcher in der Entladung zu äußerst reaktivem atomaren Sauerstoff gespalten wird. Dieser reagiert dann mit den organischen Verschmutzungen (Fette, Öle) zu gasförmigen Verbindungen wie CO_2 und H_2O. Die Oberfläche wird so von Adsorptionsschichten und Verunreinigungen befreit /31/. Eine kontrollierte kalte Verbrennung reinigt die Oberfläche von organischen Verunreinigungen. Bei starker Kontamination muss die Oberfläche vorgereinigt werden /36/. Das Entfernen grober Schichten mittels Plasma ist wirtschaftlich nicht sinnvoll, allerdings kann durch Plasma eine Feinreinigung verschmutzter Oberflächen bis zur Nachweisbarkeitsgrenze /35, 36/ durchgeführt werden. Die chemische Reaktion bei der Feinreinigung erzeugt aus organischen Verunreinigungen und Luftsauerstoff leicht verdampfende Verbindungen /37/. Diese können dann in einem Vakuum abgepumpt werden. Dabei werden bis zu 500 mg organischer Substanzen pro Quadratmeter entfernt /37/.

2.6.4.3 Ätzen

Plasmaätzen hat insbesondere in der Herstellung hochkomplexer Halbleiterbauelemente eine große Bedeutung erreicht. Hier erfüllt es die hohen Anforderungen bezüglich Anisotropie und Maßhaltigkeit. Die Erzeugung dreidimensionaler Strukturen, kleiner als 2,5 µm, mit hohen Aspektverhältnissen kann bei gleichzeitiger Vermeidung von Schäden am Substrat erfolgen /33/. Die ursprünglich weit verbreiteten nasschemischen Ätzverfahren wurden wegen der leichteren Handhabbarkeit sowie der geringeren Umweltproblematik durch das Plasmaätzen für bestimmte Anwendungen vollständig verdrängt.

2.6.4.4 chemische Modifikation

Plasmaprozesse, deren Wirkung auf chemischen Reaktionen basiert, sind Beschichten, Plasmarandschichtverfahren, Aktivierung und Funktionalisierung, /37/.

Beschichten

Zur Beschichtung geeignete Plasmen verwenden Prozessgase mit Kohlenstoff, Silizium oder Schwefel. Die in den Plasmen enthaltenen Teilchen besitzen die Fähigkeit zur Kettenbildung. Während die Elemente im Plasma fragmentiert vorkommen, verbinden sie sich auf der Oberfläche zu einer meist hoch vernetzten oder amorphen Struktur. Mit einer abgestimmten Steuerung der Parameter (Druck, Arbeitsgaszufuhr, Leistung) können Gradientenschichten aufgebaut werden /38/, die veränderliche Struktur und Vernetzungsgrad aufweisen. Ziel einer solchen Behandlung ist beispielsweise die Schaffung wasserabweisender, gasdichter oder kratzfester Oberflächen /29/.

Plasmarandschichtverfahren

Bei Plasmarandschichtverfahren führen die im Plasma enthaltenen Teilchen zu Reaktionen mit einer dünnen Oberflächenschicht des Substrats. Sie werden z.B. beim Härten von Metalloberflächen eingesetzt.

Aktivierung

Eine Aktivierung wird von inerten Gasen (Edelgasen) oder Molekülen ohne zur Kettenbildung fähiger Atome bzw. Moleküle (N_2, O_2, NH_3) erreicht. Die im Plasma enthaltenen Elektronen, energiereiche Strahlung, Ionen und weitere angeregte Teilchen brechen Bindungen auf dem Substrat auf und erzeugen so Radikalstellen /38/. Diese Radikalstellen können entweder miteinander reagieren und zu einer höheren Vernetzung führen oder sie bleiben auf der Oberfläche erhalten und stehen damit für weitere Reaktionen zur Verfügung.

Funktionalisierung

Prozessgase wie O_2, N_2, NH_3 erzeugen bei der Ionisierung Fragmente, die in die Oberfläche eingebaut werden können /38/. Bei Polyethylen werden durch Sauerstoffplasma z.B. Hydroxyl-, Carbonyl und weitere sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen in der Oberfläche erzeugt. Bei diesem Vorgang handelt es sich um eine Funktionalisierung der Oberfläche.

2.7 Einflussgrößen auf die Verbundbildung in der Kontaktzone

Maßgeblich sind vier Adhäsionsphänomene für die Ausbildung einer Haftung zwischen zwei Fügepartnern aus Kunststoff verantwortlich:

- mechanische Hinterschnitte, (mechanische Adhäsion)
- Interdiffusion, (Diffusionstheorie)
- chemische und physikalische Wechselwirkungen (Polarisations- und Adsorptionstheorie).

Für alle Phänomene ist eine molekulare Annäherung bzw. ein Kontakt Vorraussetzung /12, 40/. Wichtige spritzgießtechnische Einflussgrößen auf die Verbundhaftung, die der Anwender variieren kann sind: Materialauswahl, Prozessparameter sowie die Oberflächenmodifikation durch Vorbehandlung. Dabei lässt sich der Einfluss der Prozessparameter und der Oberflächenmodifikation auf die Verbundfestigkeit mittels physikalischer Größen wie Temperatur, Rauhigkeit usw. nachweisen.

2.7.1 Material

2.7.1.1 Kompatibilität

Die Ausbildung der aus der Interdiffusion resultierenden Grenzschicht, in der Moleküle aus beiden Fügepartnern vorliegen, hängt mit der thermodynamischen Verträglichkeit der Verbundpartner zusammen. Die Vorraussetzung zur Interdiffusion ist eine Mischbarkeit der Fügepartner A und B /12/. Die Mischbarkeit kann durch thermoanalytische Untersuchungen (DSC, DMTA) nachgewiesen werden /64, 65/. Zwei Komponenten sind vollständig mischbar, wenn sie in der Mischung nur einen Glasübergang aufweisen /65/.

2.7.1.2 Inkompatibilität

Inkompatible Materialien lassen sich durch Löslichkeitsparameter bestimmen /40, 76/. Partner mit substantiell divergierenden Löslichkeitsparametern bilden keine ausreichende Verbundhaftung aus. Die Löslichkeitsparameter können durch Oberflächenbehandlungen modifiziert werden /76/.

2.7.2 Temperatur

Die für die Interdiffusion zwischen den Fügepartnern entscheidende Diffusionsgeschwindigkeit ist von der Molekülbeweglichkeit abhängig. Die Molekülbeweglichkeit hängt im starken Maß auch von der Temperatur ab /62/. Die Geschwindigkeit des Konzentrationsausgleichs bei Diffusionsprozessen kann folgendermaßen beschrieben werden:

$$\frac{dc}{dt} = -D \cdot \frac{d^2c}{dx^2} \qquad (16)$$

dc/dt = Konzentrationsausgleich
D = Diffusionskoeffizient
c = Konzentration

Dabei kann die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten über einen Arrhenius-Ansatz beschrieben werden /12, 40/.

Relevante Einflussgrößen auf die Interdiffusion beinhalten sowohl Materialeigenschaften als auch Verarbeitungsparameter. Wie schon erwähnt, ist eine Interdiffusion zwischen thermodynamischen verträglichen Partnern möglich /12/. Aber auch bei inkompatiblen Partnern oder Partnern mit einer geringen Verträglichkeit ist eine Interdiffusion möglich. Allerdings findet hier nur eine partielle Interdiffusion mit geringen Auswirkungen auf die Verbundfestigkeit über eine sehr geringe Distanz statt /12, 78, 80/. Die Mikro-Brown'sche Beweglichkeit und damit auch die Verbundfestigkeit kann durch eine Temperaturerhöhung in der Kontaktzone positiv beeinflusst werden /62/.

2.7.3 Oberflächenmodifikation

Die Effekte von Oberflächenmodifikation auf die Verbundhaftung lassen sich wie folgt klassifizieren:

- Entfernen (durch Reinigung) organischer Verschmutzungen, die sich negativ auf die Verbundbildung auswirken, wie Additive, Verarbeitungshilfsmittel oder absorbierte Bestandteile der Oberfläche aus dem umgebenden Medium,

- Abbau und Abtragung (durch Ätzen) von gealterten oder degenerierten Polymerketten der Grenzschichten,

- Verzweigung von oberflächennahen Schichten durch die Erzeugung von reaktiven Gruppen entlang der Makromoleküle und nachfolgende Bildung von Vernetzungen durch die Interaktion von reaktiven Gruppen untereinander bzw. von reaktiven Gruppen und weiteren Makromolekülen,

- Modifikation der chemischen Oberflächenzusammensetzung durch die Reaktion von Oberflächenmolekülen mit freien Radikalen, Ionen und angeregten Molekülfragmenten ausgelöst durch eine direkte Behandlung mit Plasma oder

eine Reaktion an der Atmosphäre nach einer Plasmabehandlung, die zu einer Bildung von physikalischen Wechselwirkungen führt.

Die Effekte können allein oder synergistisch auftreten /12, 70/.

2.7.3.1 Oberflächenaufrauung, Oberflächenglättung

Die Haftfestigkeit, die zwei Stoffe durch Adhäsion zusammenhält, ist definiert durch folgende Formel:

$$\sigma_{Verbund} = \frac{F_i}{A_W} \tag{17}$$

Die in der Grenzschicht zu überwindende Kraft F_i bezogen auf die wahre Oberfläche A_W ergibt die Haftfestigkeit /71/. Unter einer mechanischen Modifikation einer Oberfläche werden alle mechanischen Prozesse wie Schleifen, Bürsten, Polieren und Strahlen von Fügeteilen, die die Oberflächentopographie verändern, verstanden /72/. Allerdings können auch durch physikalische Vorbehandlungen wie Plasma solche Effekte hervorgerufen werden. Der wesentliche Effekt dieser Methoden ist die Erhöhung der Oberflächenrauheit und damit auch die Vergrößerung der wirksamen Oberfläche /73/. Untersuchungen an plasmabehandeltem Polyethylen zeigen allerdings, dass die Rauheit nicht mit der Verbundhaftung korreliert /78/.

Der Einfluss der Oberflächenrauheit auf die Benetzungsfähigkeit wird in zahlreichen Literaturstellen erwähnt /12, 51, 66, 67/. Oberflächenrauheitsänderungen im Bereich 0,2 µm bis 3 µm (R_a) haben keinen Einfluss auf die Oberflächenspannungen /51/. Dagegen kann sich eine Aufrauung der Oberfläche auf Grund der schlechteren Benetzbarkeit der gesamten Oberfläche durch einen zähflüssigen Verbundpartner im Spritzgießprozess negativ auf die Verbundhaftung auswirken /41/, da ein Eindringen in die Poren und Risse des Substrats nicht möglich ist. Eine Glättung der Oberfläche ist zur Herstellung des Kontaktes zwischen zwei Fügepartnern nützlich.

2.7.3.2 Reinigung

Reinigungseffekte führen zu einer deutlichen Steigerung der Verbundhaftung. Nahezu alle industriell, spritzgießtechnisch verarbeitete Kunststoffe enthalten Additive, Anti-Oxidantien, Entformungshilfen, Lösungsmittel, Öle, Wachse und/oder Restoligomere. Zusätzlich kann eine Verschmutzung durch die Handhabung der Fügepartner auftreten. Diese Kontaminationen an der Oberfläche verringern die Kontaktfläche zwischen den Fügepartnern oder bilden schwache Schichten (Weak Boundary Layers) aus, womit die Verbundhaftung negativ beeinflusst wird /70/.

2.7.3.3 Ätzen

Die Abtragung unterscheidet sich von der Reinigung nur durch die Menge und die Art des entfernten Materials. Abtragung ist vor allem für die Entfernung von stark verschmutzen schlechten Grenzschichten, die zum Beispiel durch die Herstellung des Bauteils auftreten, wichtig. Schlechte Grenzschichten können dabei verschmutzte Schichten aber auch quasiamorphe Randschichten oder Schichten sein, bei denen Füllstoffe die Oberfläche durchbrechen. Da sich amorphe bzw. quasiamorphe Bestandteile leichter entfernen lassen als kristalline, erreicht man zusätzlich zur Entfernung der schlechten Schichten auch eine Aufrauung und damit eine Vergrößerung der Oberfläche /70/.

2.7.3.4 Funktionalisieren, Aktivieren

Die Einbringung von reaktiven Gruppen in die Grenzfläche spielt eine wichtige Rolle bei der Verbundbildung. Reaktive Gruppen bestehen meistens aus Sauerstoff-Stickstoff-Bindungen. Sowohl die absolute Anzahl der vorhandenen funktionellen Gruppen als auch die Zusammensetzung der funktionellen Gruppen spielt bei der Ausprägung der Adhäsion eine Rolle /74/. Die starke Polarität der funktionellen Gruppen hat auch den Effekt, Dipol-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen sowie eine bessere Benetzbarkeit hervorzurufen /41/. Wobei zu bemerken ist, dass eine gute Benetzung nicht zwangsläufig eine gute Adhäsion mit sich bringt /93/. Die Benetzbarkeit garantiert nur, dass eine Annäherung der Fügepartner in der Grenzschicht möglich ist und sich dadurch Wechselwirkungen ausbilden können. So kann schmelzeflüssiges Polyethylen zwar ein Polyamid gut benetzen, aber auf Grund fehlender Wechselwirkungen keine Adhäsion ausbilden /76/.

Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Präsenz von kurzkettigen, niedrigmolekularen Verbindungen an der Oberfläche die Verbundhaftungseigenschaften verbessern /75/.

Weiterhin besteht eine starke Abhängigkeit zwischen der Oberflächenenergie und der Sauerstoffkonzentration an der Kunststoffoberfläche, wobei die Konzentration von der Behandlungsart abhängt. Durch Messungen konnte nachgewiesen werden, dass trotz gleicher chemischer Oberflächenzusammensetzung eine Erhöhung der Oberflächenenergie (-spannung) des ersten Fügepartners eine Verbesserung der Verbundhaftung mit sich bringt /74, 94, 95/. Eine Angleichung der Oberflächenspannung der Fügepartner bewirkt ebenso eine Steigerung der Verbundhaftung /54/. Zur Abschätzung der Verbundhaftungsqualität haben sich die polaren Anteile der Oberflächenenergie als brauchbar erwiesen /54/.

Die Behandlung mit sauerstoffhaltigem Plasma führt zur Bildung von funktionellen, polaren und reaktiven Gruppen an der behandelten Oberfläche. Allerdings können diese durch den zeitlichen Einfluss der Umgebungsbedingungen auch wieder verloren gehen, was sich in einer Reduzierung der Oberflächenenergie niederschlägt /13, 42, 43/.

2.8 Zusammenfassende Bewertung des Kenntnisstandes

Das Montagespritzgießen ist Stand der Technik und ermöglicht eine prozessintegrierte Fertigung multifunktioneller Bauteile. Als Fügemechanismus kommen Kraft-, Form- und Stoffschluss zum Einsatz. Auf Grund des erheblichen Rationalisierungspotenzials ist eine stoffliche Verbindung wünschenswert und wird auch umgesetzt. Das Zustandekommen, die Ausprägung und die Funktionsweise von stofflichen Verbindungen sind jedoch noch nicht ausreichend erforscht um zuverlässige Voraussagen, auch bzgl. der Verbundfestigkeit, zuzulassen.

Wichtige Ansätze, um die Verbundfestigkeit zwischen Materialien zu beschreiben, stellen Adhäsionstheorien dar. Die für das Spritzgießen von Thermoplasten relevanten Theorien sind Diffusionstheorie, Adsorptionstheorie und Polarisationstheorie. Die Diffusionstheorie geht dabei von intermolekularen Verschlaufungen in der Grenzfläche aus. Die Adsorptions- und die Polarisationstheorie gehen von der Ausbildung von Wechselwirkungen auf Grund von Oberflächenspannungen und -energien bzw. vom Dipolcharakter zwischen zwei Grenzflächen aus.

Erkenntnisse aus der Forschung identifizieren die Temperatur in der Kontaktfläche sowie die Oberflächeneigenschaften als wichtige Einflussgrößen auf die Haftungsausbildung. Die Temperatur in der Kontaktzone beeinflusst die Brown’sche Molekularbewegung, die Oberfläche der zu überspritzenden Komponente hingegen beeinflusst die Oberflächenspannung und die Polarität in der Kontaktzone. Die Charakterisierung der Temperatur und der Oberfläche durch gezielte Modifikation (Prozessparameter, Plasmabehandlung) zur Untersuchung der Verbundbildung erscheint daher sinnvoll.

3 Werkstoffe und Materialkombinationen

Zur Untersuchung der Verbundmechanismen wurden verschiedene Kunststoffe, untergliedert in Materialien für die Herstellung originär kompatibler bzw. originär inkompatibler Verbunde, aber auch verschiedene Plasmamedien zur physikalischen Modifikation der Kunststoffoberflächen ausgewählt.

3.1 Werkstoffe für das Montagespritzgießen

Die Beschränkung der Materialauswahl auf thermoplastische Kombinationen erleichtert die Interpretation der Verbundbildungsmechanismen da keine unbekannten, speziellen Wechselwirkungen zwischen artfremden Materialien zu erwarten sind.

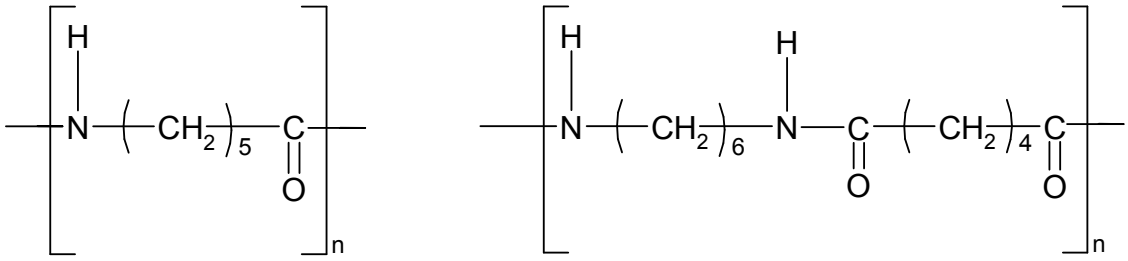
Polyamid

Als Ausgangsmaterial wurden unverstärkte und verstärkte Standard-Polyamide verwendet, wie sie auch als Konstruktionswerkstoff im Automobilbereich eingesetzt werden. Das verstärkte Polyamid hat dabei einen Kurzglasfaseranteil von 25 Vol.-%. Die in dieser Arbeit verwendeten Kurzbezeichnungen sowie Handelsnamen, Hersteller und die wichtigsten Materialkennwerte sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Kurzbezeichnung		**PA6**	**PA66**	**PA66GF25**
		Ultramid B3 Fa. BASF	Ultramid A3K Fa. BASF	Ultramid A3EG5 Fa. BASF
Dichte	[g/cm³]	1,13	1,13	1,32
Schmelzeindex MVR 275/5	[cm³/10 min]	130	115	50
Zug-E-Modul (tr/lf)	[N/mm²]	3000/1100	3000/1100	8600/6500
Streckspannung (tr/lf)	[N/mm²]	90/45	85/50	175/120
Streckdehnung (tr/lf)	[%]	4,5/20	5/20	3/6
Schmelztemperatur	[°C]	220	260	260
Glasübergangs-temperatur	[°C]	60	72	72
Wasseraufnahme (Wasser/Normklima):	[%]	9,5/3	8-9/2,5-3,1	6/1,9

Tabelle 3.1: Kurzbezeichnung und Materialkennwerte der untersuchten Polyamidwerkstoffe (tr = trocken, lf = luftfeucht)

Die chemische Struktur der verwendeten Polyamide ist in Bild 3.1 dargestellt. Polyamid besitzt einen polaren Charakter und dank der zwischenmolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, die aus der hohen Affinität benachbarter Sauerstoff- und Wasserstoffatome resultieren, eine große Zähigkeit /1, 2, 3, 4/.



Polyamid 6 Polyamid 66

Bild 3.1: Chemische Struktur der Polyamide /3/

Polyurethan-Elastomere

Thermoplastische Polyurethan-Elastomere (TPU) gehören zur Gruppe der Thermoplastischen Elastomere (TPE), die in ihrem Makromolekül thermoplastische und elastomere Bestandteile nebeneinander enthalten (Pfropf-/Copolymere). Damit vereinen TPE die Eigenschaften thermoplastische Verarbeitbarkeit, Rezyklierbarkeit und Schweißbarkeit mit den gummielastischen Eigenschaften von vernetzten Elastomeren (vgl. Tabelle 3.2) /1/.

Kurzbezeichnung		**TPU**
		Elastollan C78 A, Fa. Elastogran
Dichte	[g/cm³]	1,18
Schmelzeindex MVR 275/5	[cm³/10 min]	k.A.
Zug-E-Modul	[N/mm²]	k.A.
Streckspannung	[N/mm²]	50
Bruchdehnung	[%]	> 50
Verarbeitungstemp.	[°C]	200
Glasübergangstemperatur	[°C]	-40
Härte	[-]	80 Shore A
Wasseraufnahme (Wasser/Normklima):	[%]	1,2/0,4

Tabelle 3.2: Kurzbezeichnung und Materialkennwerte der untersuchten Thermoplastischen Elastomere

Elastollan wird durch Polyaddition dreier Komponenten gebildet. Kurzkettige Diole und Diisocyanat bilden den harten Bestandteil, langkettige Diole (Polyole) und Diisocyanat den weichen Bestandteil des TPU.

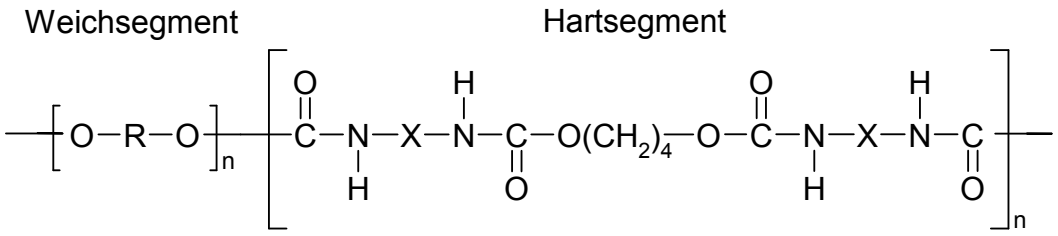


Bild 3.2: Chemische Struktur von TPU /3/

Polyethylen

Durch den Einsatz eines kostengünstigen und chemikalienbeständigen Polyethylens in Kombination mit einem verschleißfesten, zähen Konstruktionswerkstoff wie Polyamid können die Vorteile des Montagespritzgießens, die Vereinigung unterschiedlicher Werkstoffeigenschaften, in einem Bauteil realisiert werden. Um den Einfluss des Polymeraufbaus auf die Oberflächenmodifikation durch Plasma nachzuweisen, wurden die verschiedenen Polyethylene in dieser Arbeit ausgesucht. Die verwendeten Polyethylene mit Ihren Kurzbezeichnungen und wichtigsten Kennwerten sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

Kurzbezeichnung		**HDPE**	**LDPE**	**LLDPE**
		Lupolen 4261 Fa. Basell	Lupolen 1800S Fa. Basell	LL 6301XR Fa. Exxon
Dichte	[g/cm³]	0,945	0,917	0,9355
Schmelzeindex MFR 190/2,16	[g/10 min]	6	20	5
Zug-E-Modul	[N/mm²]	900	150	490
Streckspannung	[N/mm²]	24	8	14
Streckdehnung	[%]	10	17,5	>100
Schmelztemperatur	[°C]	131	106	125
Glasübergangs-temperatur	[°C]	< -100	< -100/-10	k.A.

*Tabelle 3.3: Kurzbezeichnung und Materialkennwerte der untersuchten Polyethylenwerkstoffe (HDPE = **H**igh **D**ensity **P**oly**e**thylen, LDPE = **L**ow **D**ensity **P**oly**e**thylen, LLDPE = **L**inear **L**ow **D**ensity **P**oly**e**thylen)*

Der Verzweigungsgrad, der bei den Polyethylene durch die Zahl der Seitenkette pro 1000 Hauptkettenatome bestimmt ist, beeinflusst maßgeblich die Eigenschaften des Kunststoffs. Langkettige Polyethylene (z.B. LDPE) zeichnen sich durch niedrige Dichte, reduzierte Kristallinität und Festigkeit, aber erhöhte Zähigkeit aus /2/. Die chemische Struktur von Polyethylen ist in Bild 3.3 abgebildet.

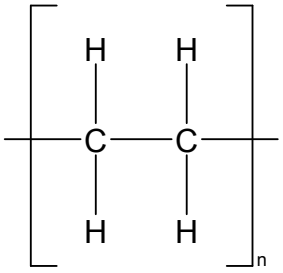


Bild 3.3: Chemische Struktur von Polyethylen /2/

Vor allem beim strauchartig verzweigten LDPE treten seitenständige Methylgruppen ($R\text{-}CH_3$) und Langkettenverzweigungen (ca. 0,5 bis 5 je 1000 C-Atome) auf. Dagegen ist das HDPE linear aufgebaut und es sind nur wenige Kurzketten (ca. 4 bis 10 pro 1000 C-Atome) vorhanden. Das LLDPE ist ebenso linear aufgebaut, weist aber viele Kurzketten (ca. 10 bis 35 pro 1000 C-Atome) auf /1/.

3.1.1 kompatible Materialkombinationen

Um den Einfluss der Temperatur sowie die Oberflächenausprägung in der Kontaktzone bei bekannten, originär kompatiblen Materialpaarungen zu untersuchen, wurde unverstärktes mit verstärktem Polyamid bzw. TPU kombiniert (Tabelle 3.4).

Bezeichnung Kombination	**1. Komponente**	**2. Komponente**
PA6/PA66GF25	PA6	PA66GF25
PA66GF25/PA6	PA66GF25	PA6
PA6/TPU	PA6	TPU

Tabelle 3.4: Materialpaarung zur Untersuchung kompatibler Werkstoffe
1. Komponente = eingespritzte Komponente
2. Komponente = anspritzende Komponente

Aufgrund der Untersuchungen von Kuhmann kann eine Mischbarkeit und damit eine Kompatibilität zur Ausbildung von intermolekularen Verschlaufungen (Interdiffusion) zwischen Polyamid 6 und Polymaid 66 vorausgesetzt werden /40/. Laut /91/ kann PA6 mit TPU in der unten aufgeführten Reihenfolge miteinander verbunden werden.

Die Einspritzreihenfolge sowie die Materialkombination können Tabelle 3.4 entnommen werden.

3.1.2 inkompatible Materialkombinationen

Um Kompatibilitätsprinzipien an originär inkompatible Kombinationen darstellen zu können, wurden Polyamide/Polyethylen-Verbunde hergestellt (vgl. Tabelle 3.5). Dabei kamen verschiedene Typen von Polyethylen zum Einsatz um einen Zusammenhang zwischen den speziellen Eigenschaften der Polyethylene sowie der Verbundhaftung, der Oberflächenbeschaffenheit bzw. den Verarbeitungsparametern aufzuzeigen.

1.Komponente / 2.Komponente	HDPE	LDPE	LLDPE	PA6	PA66
HDPE	-	-	-	PA6/HDPE	PA66/HDPE
LDPE	-	-	-	PA6/LDPE	PA66/LDPE
LLDPE	-	-	-	PA6/LLDPE	PA66/LLDPE
PA6	HDPE/PA6	LDPE/PA6	LLDPE/PA6	-	-
PA66	HDPE/PA66	LDPE/PA66	LLDPE/PA66	-	-

Tabelle 3.5: Materialpaarungen zur Untersuchung inkompatibler Werkstoffe
1. Komponente = eingespritzte Komponente
2. Komponente = anspritzende Komponente

3.2 Plasmamedien

Die Oberflächenmodifikation an Polyethylen wurde mittels drei unterschiedlichen Plasmamedien durchgeführt, um den Einfluss divergierender Sauerstoffkonzentrationen auf die Zusammensetzung an der Oberfläche des Polyethylens darzustellen.

- **Druckluft**, **(DL)**, Versorgung durch die Werkstattleitung
  Zusammensetzung: 78% Stickstoff, 21% Sauerstoff, Rest Edelgas, CO_2

- **Formiergas**, **(FG)**, Fa. Linde, Druckstahlflasche
  Zusammensetzung: 95% Stickstoff, 5% Wasserstoff

- **Stickstoff-Sauerstoffgemisch**, **(NO-Gemisch)**, Fa. Linde, Druckstahlflasche
  Zusammensetzung: 50% Stickstoff, 50% Sauerstoff

Die Bildung des Plasmas lässt sich in die jeweiligen Grundkomponenten der Gase gliedern.

Sauerstoffplasma

Sauerstoff besitzt als Gas die Fähigkeit Elektronen einzufangen und stabile negative Ionen zu bilden. Bei der Erzeugung von Sauerstoff-Plasma werden drei Arten an Ladungsträgern, Elektronen und positive, sowie negative Ionen erzeugt (vgl. Tabelle 3.6) /5/.

Ionisierung	Bildung	Rekombination
$e^- + O_2^* \rightarrow O_2^+ + 2e^-$	$e^- + O_2 \rightarrow O + O^-$	$e^- + O_2^+ \rightarrow 2O$
$e^- + O_2 \rightarrow O_2^+ + 2e^-$	$e^- + O_2^* \rightarrow O + O^-$	
$e^- + O \rightarrow O^+ + 2e^-$	$e^- + 2O_2 \rightarrow O_2 + O_2^-$	

Tabelle 3.6: Entstehung und Rekombination im Sauerstoffplasma (= angeregtes Teilchen) /5/.*

Für angeregte Sauerstoffteilchen bestehen mehrere Reaktionsmöglichkeiten:

- Wasserstoffabstraktion
- Addition an eine Doppelbindung
- Insertion in eine C-H- oder C-C-Bindung

Sauerstoff ist im angeregten Zustand sehr reaktiv. Die Reaktion von Sauerstoffplasmen mit Kohlenwasserstoffen erfolgt mit hoher Geschwindigkeit, wobei Sauerstoff in eine Doppelbindung eingebaut werden kann. Dabei bilden sich Epoxid-, Hydroxyl- oder Carbonylgruppen. Die Bildung von polaren Carbonylgruppen kommt bei der Ozonolyse vor. Die Reaktion im Plasma erfolgt ähnlich unter Einwirkung aktivierter Teilchen.

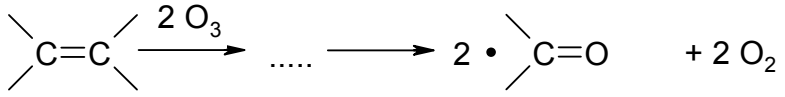


Bild 3.4: Bildung von Carbonylgruppen in Kohlenwasserstoffen unter Einwirkung von Ozon.

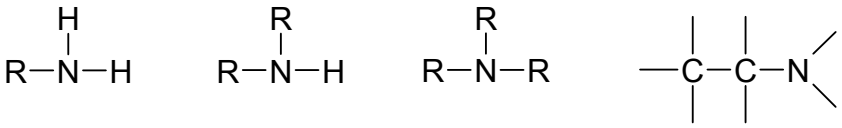
Stickstoffplasma

Durch Energieeinbringung wird der Stickstoff angeregt, wobei die hochangeregten Moleküle im Grundzustand bleiben /5/. Die Dissoziation des Stickstoffmoleküls zu atomarem Stickstoff gilt als schwierig. Tabelle 3.7 zeigt die Hauptreaktionen von Stickstoff durch Plasma.

$N_2 + O_2 \rightarrow 2\,NO$	$2\,CH_4 + N_2 \rightarrow 2\,HCN + 3\,H_2$

Tabelle 3.7: Hauptreaktionen des Stickstoffs im Plasma.

Bei dieser Reaktion wird das Stickstoffmolekül im Plasma aufgebrochen. Die entstehenden Radikale und Ionen reagieren mit der Substratoberfläche. Ein Beispiel für funktionelle Gruppen, die beim Einbau von Stickstoff in Kohlenwasserstoffen entstehen, sind Amine. Der Rest R, der im nachfolgenden Bild dargestellten Aminen kann eine Kohlenwasserstoffkette sein. Als Beispiel dafür ist ein einfaches Amin, Ethylamin dargestellt.



Primär Sekundär Tertiär Ethylamin

Bild 3.5: Primäre, sekundäre und tertiäre Amingruppen. R = Molekülrest

Zwischen N – H Gruppen können sich zwischenmolekulare Bindungen (N – H···N) ausbilden, die aber nicht so stark sind wie die Bindungen (O – H···O) zwischen O – H Gruppen. Ebenso können sich zwischen N – H und O – H Gruppen Wasserstoffbrücken ausbilden. Sowohl mit der N – H als auch mit der O – H Gruppe können also zusätzliche zwischenmolekulare Kräfte zwischen ein Substrat und ein Adhäsiv eingebracht werden. Die Polarität dieser Gruppen verbessert auch die Benetzung durch andere polare Stoffe.

Wasserstoffplasma

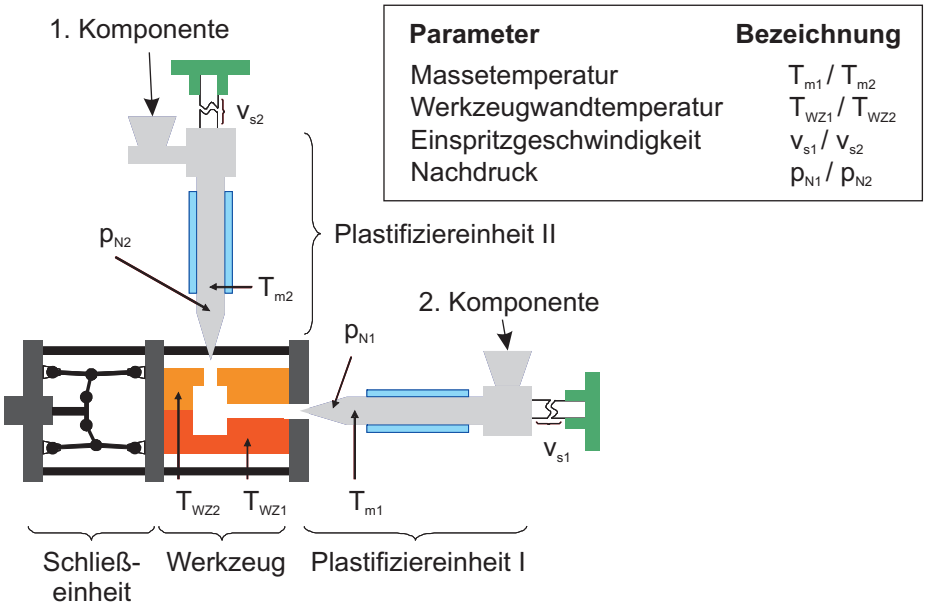
Wasserstoff kommt unter Normalbedingungen als Molekül H_2 vor. Um das Molekül zu spalten, muss sehr viel Energie aufgewendet werden. Die Atomisierungsenthalpie wird mit 436 kJ/mol angegeben. Wasserstoffatome reagieren sofort nach ihrer Entstehung in einer exothermen Reaktion zu H_2. Das Wasserstoffmolekül bleibt kurze Zeit nach seiner Entstehung in einem angeregten Zustand in dem sich die chemischen Eigenschaften vom normalen Verhalten unterscheiden. Normaler Wasserstoff kann z.B. die Reduktion von einer sauren Kaliumpermanganatlösung oder Kaliumdichromatlösung nicht auslösen.

4 Experimentelle Einrichtungen, Versuchsdurchführung und -auswertung

4.1 Spritzgießen

4.1.1 Spritzgießmaschine

Alle Untersuchungen zu Kompatibilitätsprinzipien sind an einer 2K-Spritzgussmaschine KM125-390-160CZ der Firma Krauss Maffei mit zwei Einspritzaggregaten durchgeführt worden. Wie man auch der Werkzeugkonstruktion entnehmen kann, wurde die 1. Komponente mit dem vertikalen Aggregat, die 2. Komponente mit dem horizontalen Aggregat eingespritzt. Die Maschine hat eine Schließkraft von 1250 kN. Der Schneckendurchmesser betrug für die Plastifiziereinheit I 40 mm und für die Plastifiziereinheit II 35 mm bei einem jeweiligen L_S/D-Verhältnis von 20:1. In Bild 4.1 sind die wichtigsten Maschinenparameter für die Versuche der 2K-Spritzgießmaschine zusammengefasst.



Parameter	Bezeichnung
Massetemperatur	T_{m1} / T_{m2}
Werkzeugwandtemperatur	T_{WZ1} / T_{WZ2}
Einspritzgeschwindigkeit	v_{s1} / v_{s2}
Nachdruck	p_{N1} / p_{N2}

Bild 4.1: Zweikomponentenspritzgießmaschine mit Prozessparametern

4.1.2 Spritzgießwerkzeug

Mit dem in dieser Arbeit verwendeten 2K-Spritzgießwerkzeug Verbundplatte wurden alle Probekörper für die analytischen Untersuchungen hergestellt. Die erzeugte Probekörperform war dabei immer konstant. Um extrem kurze Zwischenkühlzeiten bzw.

Behandlungszeiten durch die Plasmabehandlung zu gewährleisten, wurde das Anspritzen der 2. Komponente nach dem Core-Back-Verfahren realisiert. Ein weiteres Merkmal des Werkzeuges ist die homogene Temperaturverteilung in beiden Formteilen. Das Anspritzen der Formteile erfolgt über einen frontalen Filmanguss (1. Komponente) bzw. einen umgelenkten Filmanguss (2. Komponente). Gegenüber anderen Angussarten hat dies den Vorteil eines gleichmäßigeren Schmelzeflusses sowie einer besseren Entformbarkeit. Weiterhin kommt es zu keinen eingeprägten Kräften in der Kontaktzone, weil die bereits im Herstellungsprozess auftretende, entgegengesetzte Schwindung der Komponenten zu keinem Spannungsaufbau führt. Der Zyklusablauf sowie das Funktionsprinzip des Core-Back-Werkzeugs ist in Bild 4.2 dargestellt.

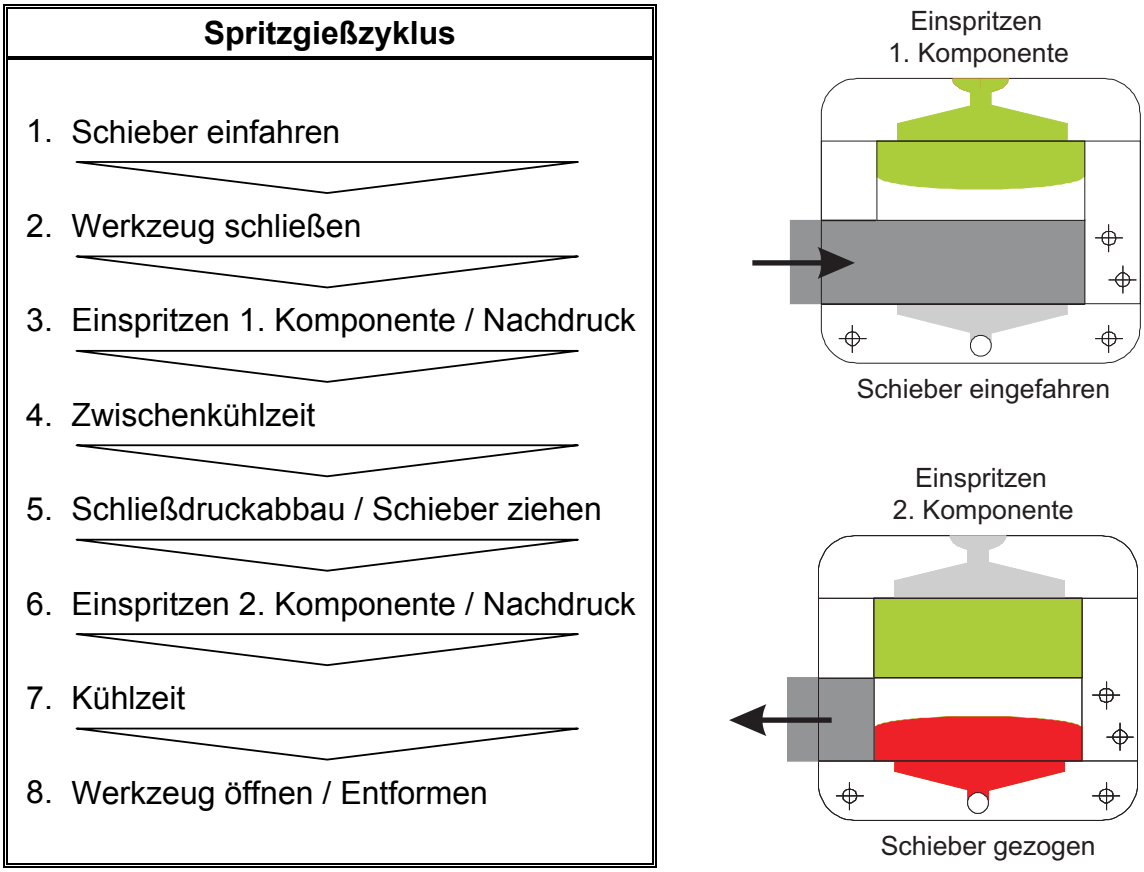


Bild 4.2: Spritzgießzyklus und Funktionsprinzip 2K-Werkzeug Verbundplatte

Die Kontaktgeometrie im Bereich, in dem die zwei Kunststoffe sich verbinden ist stumpf ausgeführt. Durch eine geschickte Temperaturführung können die Werkzeughälften oben und unten getrennt temperiert werden.

4.2 Prüfkörperentnahme

Die Probekörperentnahme erfolgte bei allen hergestellten und untersuchten Proben wie in Bild 4.3 gezeigt. Durch das Werkzeug Verbundplatte wird eine 130 mm x 130 mm große Platte mit 4 mm Dicke hergestellt, die sich aus der ersten Komponente und zweiten Komponente mit jeweils 4mm x 130 mm x 65 mm zusammensetzt. Obwohl die Platte es erlaubt, mehrere Probekörper zu entnehmen, wurde auf Grund der präziseren Aussage immer nur eine 2K-Zugprobe aus der Mitte der Platte mit den Abmessungen 10 mm x 4 mm x 130 mm entnommen. Um keine Einflüsse durch undefinierte Spannungszustände bei der mechanischen Prüfung zu haben, wurde auf eine stumpfe Anbindung der zwei Materialien Wert gelegt. Der Probenquerschnitt A ist für beide Komponenten gleich (vgl. Formel (1)).

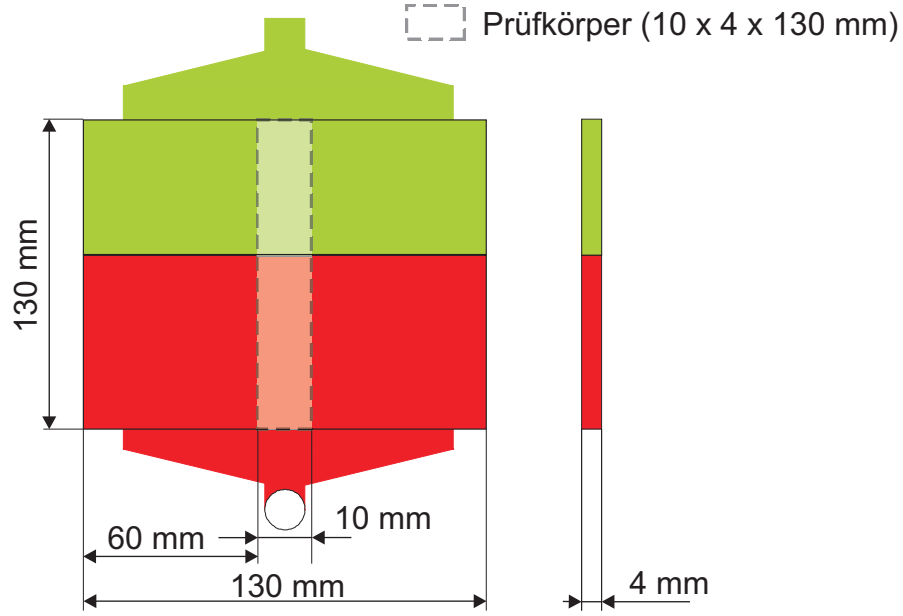


Bild 4.3: Probekörpergeometrie und Entnahme der Probekörper

4.3 Aufbau In-situ-Temperaturmessung

Jeder Körper, der eine Temperatur hat, die größer ist als der absolute Nullpunkt (T = -273.16 °C) emittiert elektromagnetische Wellen und ist somit eine Strahlenquelle. Die Spektralzusammensetzung und Intensität der emittierten Strahlung ist abhängig von der Temperatur des Körpers. Für Oberflächentemperaturen um 23 °C liegt diese Strahlung im ultraroten oder infraroten Spektralbereich und kann mit geeigneten Messverfahren (IR-Messung) detektiert werden. Damit ist eine berührungslose Temperaturmessung möglich. Zur lokal und zeitlich hochfrequenten Auflösung der prozessabhängigen, thermischen Vorgänge zwischen Vorspritzling und aufgespritzter 2. Komponente im Kontaktbereich bei der Formteilbildung wurde eine IR-Kamera an

das bestehende Werkzeug adaptiert und die Wärmestrahlung des Kontaktbereiches über eine ausgewählte Optik in die Kamera geleitet und ausgewertet.

4.3.1 IR-Kamera

Das Messsystem Infrarotkamera (IR-Kamera) besteht aus vier wesentlichen Elementen. Mit dem *Detektorchip*, der in einem Kameragehäuse installiert ist, wird über das *Objektiv*, das ähnlich einem herkömmlichen Photokameraobjektiv mit verschiedenen, anwendungsspezifischen Brennweiten aufwarten kann, die vom Kunststoff emittierte IR-Strahlung detektiert. Über eine *Auswerteinheit*, die durch einen leistungsstarken Rechner mit integrierter Schnittstelle zum Detektorchip ausgerüstet ist, können die gemessenen Daten mit der entsprechenden *Software* aufbereitet werden. Das verwendete Messsystem der Fa. Thermosensorik besteht aus der Kamera Modell PtSi 256M (vgl. Bild 4.4 links), wobei der Detektorchip, der auf der Technologie eines Photovoltaischen Quantendetektors beruht, eine Auflösung von 256 x 256 Bildpunkten (Pixel) liefert. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit, der für den Spritzguss benötigten hohen Dynamik und des breiten Messbereichs von Quantendetektoren wurde diese IR-Kamera ausgewählt. Die wichtigsten Daten der Kamera sind Tabelle 4.1 zu entnehmen.

Bezeichnung	
Auflösung	0,08 mm (bei Ø 21 mm Messfläche)
Dynamik	50 Bilder pro Sekunde
Messbereich (Wellenlängenbereich)	2,5 µm bis 5,4 µm
Temperaturmessbereich	40 °C bis 500 °C

Tabelle 4.1: charakteristische Daten der IR-Kamera PtSi 256M /11/

Das PtSi-Detektorelement funktioniert wie eine Fotodiode, d.h. sein elektrischer Widerstand verändert sich, wenn IR-Strahlung mit der entsprechenden Wellenlänge einfällt. Die ermittelte Intensität der Strahlung hängt davon ab, wie viel Strahlung pro Zeiteinheit detektiert wird. Über die Intensität ist es möglich die Temperatur zu bestimmen. Der hier vorliegende Detektor ist ein so genannter Focal-Plane-Array-Detektor (FPA), bestehend aus einer Anordnung von mehr als 65.000 einzelnen Platin-Silizid-(PtSi)-Sensoren in einer Matrix von 256 x 256 Elementen. Der Abstand a_{pixel} zwischen den einzelnen Elementen beträgt 40µm. Der Detektor der PtSi 256M wird von einem so genannten Stirling-Mikrokühler auf eine Temperatur von 77 K

(-196 °C) gebracht. Dies ist nötig, um Störeinflüsse, die von der eigenen IR-Strahlung der Kamera ausgehen, so gering wie möglich zu halten.

Das eigentliche PtSi-Detektorarray ist über Mikrokügelchen aus Indium mit einem darüberliegenden Auswertesiliziumchip verbunden, Bild 4.4 rechts. Der Indium-Kugel-Mittenabstand beträgt 40µm, was eine kompakte Bauweise des Detektors erlaubt und eine ausreichende Quantendetektiereffizienz ermöglicht. Die Bauweise des Detektors wird maßgeblich vom Sensorabstand bestimmt (je kleiner desto kompakter). Des Weiteren hat der Abstand zwischen den einzelnen Sensoren einen Einfluss auf die Effizienz der Detektierung von allen auftreffenden Quanten. Je größer die Sensordichte ist, umso mehr Quanten werden auf der bestimmten Fläche des Detektors detektiert.

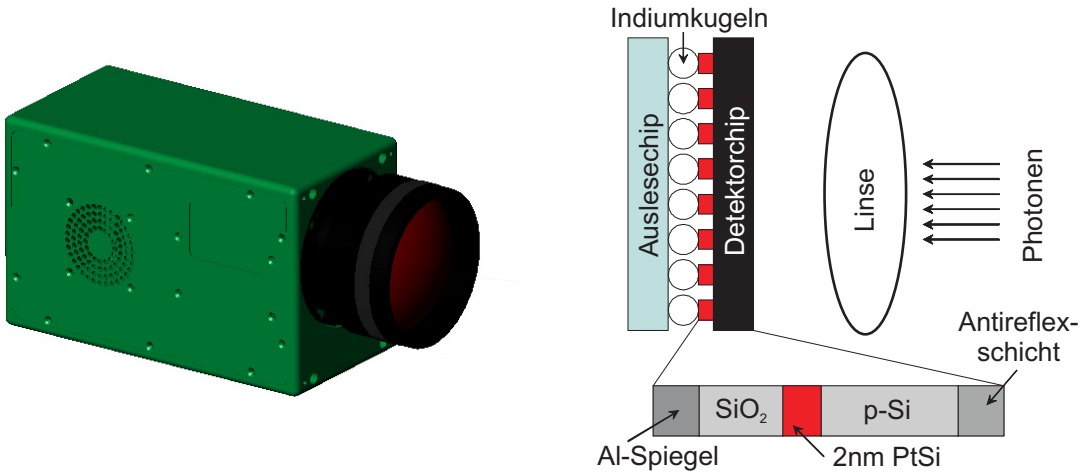


Bild 4.4: Kamera PtSi 256M links, Aufbau Detektorchip PtSi 256M rechts

Durch das pixelweise Auslesen ist die Bestimmung einzelner Intensitätsflächen möglich. Als Resultat steigt der Stromfluss an, wobei sich der Anstieg zu der empfangenen Strahlungsmenge proportional verhält. Das entsprechende Objektiv MWIR Tele verfügt über eine Brennweite von 100 mm, womit ein Arbeitsabstand durch Zwischenringe von 0,25 m bis ∞ realisiert werden kann. Durch den geringen Abstand zum Messobjekt können störende, durch Reflexionen verursachte Fremdeinflüsse auf die Ermittlung der Temperatur ausgeschlossen werden /10/. Die Auswerteinheit bildet ein Standard PC mit einer Framegrabberkarte der Fa. MATRIX-Vision vom Typ PC-Image SDIG.

4.3.2 Werkzeugaufbau IR-Kamera

Das bei den Versuchen mit der IR-Kamera verwendete Werkzeug entspricht in der Formgebung des Probekörpers dem Werkzeug, das für die Herstellung von

2K-Proben für diese Arbeit verwendet wurde. Durch den Anbau und die Integration weiterer Bauteile wurde das Werkzeug für die Temperatur- bzw. Strahlungsmessung mittels IR-Kamera erweitert. Die ausgewählte IR-Kamera wurde dabei an die düsenseitige Werkzeughälfte des vorhandenen Spritzgießwerkzeugmoduls adaptiert. /89, 104/

Die über die Dauer des Versuchs aus der Kavität emittierte Wärmestrahlung des Kunststoffes wird über integrierte Saphiergläser (für IR Strahlung transparente Gläser) mit einem Durchmesser von 21 mm über ein Boreskop (IR-Strahlengang mit Umlenkeinheit) in die adaptierte IR-Kamera weitergeleitet (vgl. Bild 4.5).

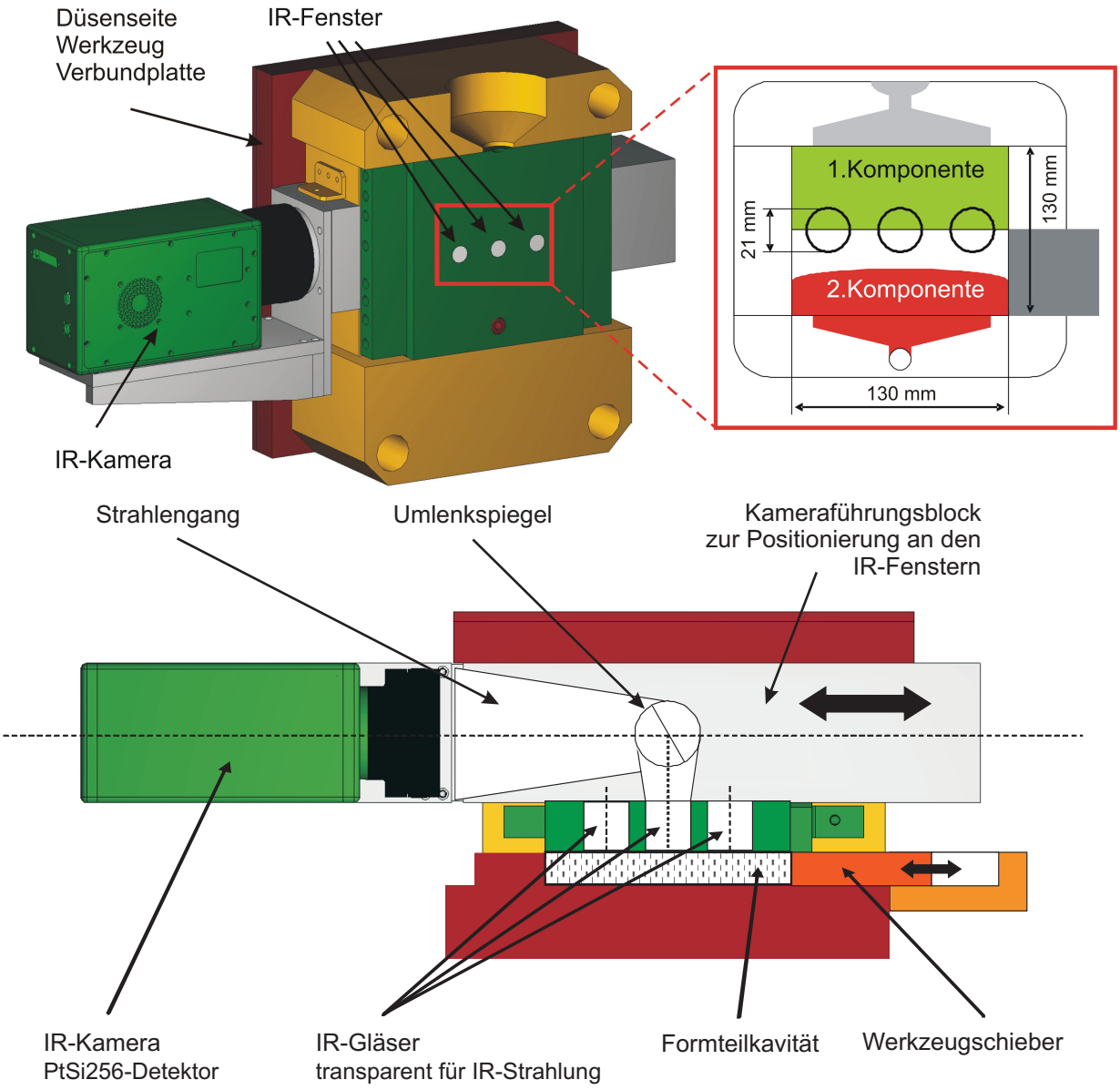


Bild 4.5: Erweitertes Werkzeug Verbundplatte mit adaptierter IR-Kamera zur Messung der Temperatur in der Kontaktebene

Die konstruktive Anbringung der Infrarotgläser erlaubt auch eine Messung der IR-Strahlung bei seitlicher Einspritzung der zweiten Komponente. Daher sind drei Gläser in gleichmäßigem Abstand über die Breite des Probekörpers verteilt. Die Höhenausrichtung der Gläser ist so vorgenommen worden, dass die Kontaktebene der beiden Komponenten in der Mittelebene der Gläser liegt. Dies ermöglicht eine genaue Untersuchung von gegenseitigen Temperatureinflüssen der beiden Komponenten. In den Untersuchungen wurden die Messungen immer über das mittlere IR-Glas vorgenommen.

4.3.3 Konzept der IR-Temperaturmessung

Kalibrierung

In Vorversuchen wurde das temperaturabhängige Emissionsverhalten der verwendeten Kunststoffe nachgewiesen und dargestellt. Zur Kalibrierung wurde in einem beheizbaren Metallzylinder Kunststoffgranulat aufgeschmolzen und bei definierten Temperaturen (gemessen mit Thermoelementen) in der Abkühlkurve die Intensität gemessen. Die Verwendung des gleichen Werkzeugstahls als Zylindermaterial und gleiche geometrische Verhältnisse (Abstand Kamera-Kunststoff) sorgten für vergleichbare Bedingungen wie im Spritzgießwerkzeug. Aus den gemessenen Intensitätsverläufen konnten so Kalibrierkurven für die zu erwartenden Temperaturen bis 330 °C erstellt werden. Diese werden für die Umrechung der beim Spritzgießen gemessenen Intensitätsverläufe in Temperaturen benötigt.

Aufbereitung der In-situ-Messungen

Wie aus Bild 4.6 bzw. Bild 4.7 ersichtlich, lässt sich die Bewegung und die Temperatur der Schmelzefront während des Einspritzvorgangs durch die IR-Kamera verfolgen und messtechnisch auswerten. Am Beispiel der Temperaturmessung von PA6 soll das Messprinzip erläutert werden.

Die Kontaktfläche markiert die Linie, an der die Schmelze der ersten Komponente auf den Schieber des Core-Back-Werkzeugs trifft. Bild 4.6 (oben und unten) ist eine Auswertung der Temperaturverteilung bis zum vollständigen Füllen der ersten Kavität durch PA6 dargestellt. Deutlich zeigen die Kurven, wie sich die heiße Schmelzefront Richtung Kontaktfläche bewegt. Zum Zeitpunkt von 0,20 Sekunden erfolgte die Umschaltung auf Nachdruck. Ab diesem Zeitpunkt kühlt die Schmelze an der Werkzeug- bzw. Schieberwand ab. Die Hintergrundstrahlung bezeichnet die vom metallischen Schieber emittierte Strahlung, die auf Grund der Kalibrierung auf den Kunststoff

sowie Reflexionseffekten an der spiegelnden Oberfläche des Schiebers eine höhere Temperatur anzeigt als eigentlich vorherrscht.

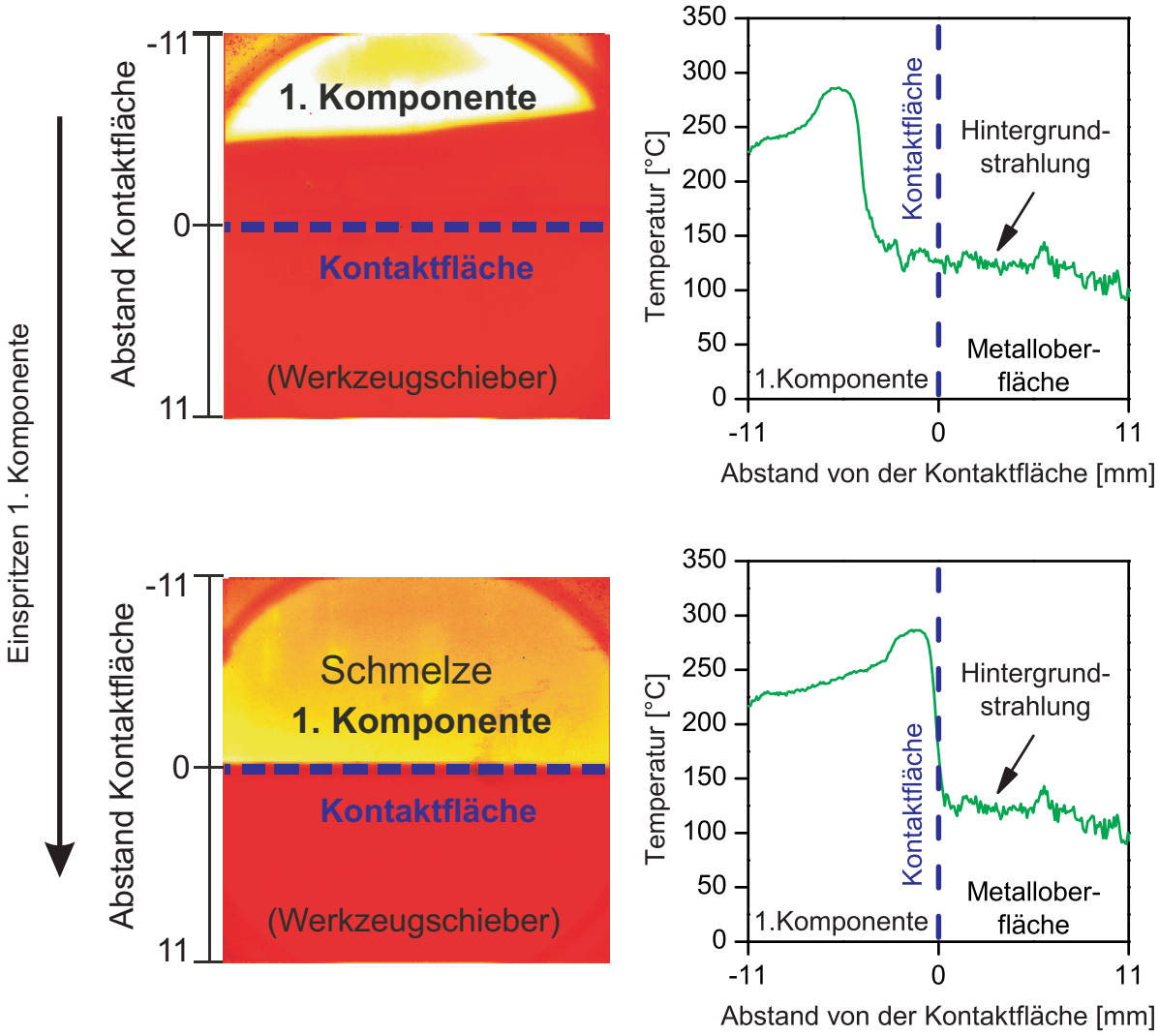


Bild 4.6: *Momentaufnahmen (links) des Temperaturverlaufs über den Querschnitt des IR-Glases während des Einspritzvorgangs der ersten Komponente und Temperaturverlauf (rechts) von der IR-Kamera aufgezeichnet (oben: 0,12 sek. nach Einspritzen; unten 0,20 sek. nach Einspritzen)*

In den Bildern der zweiten Komponente (Bild 4.7) ist deutlich der Wärmeübertrag der zweiten in die erste Komponente zu erkennen. Dies spiegelt sich in der quantitativen Auswertung der Temperaturen anhand der Eindringtiefe d_E wieder. Der Temperaturabfall an der Kontaktfläche zur ersten Komponente sowie auch deren Erwärmung bis in ca. 2 mm Nähe der Kontaktfläche lässt sich an den Diagrammen ablesen. Deutlich erkennbar ist auch die rasche Abkühlung der zweiten Komponente innerhalb von ca. 3 Sekunden auf 120 °C.

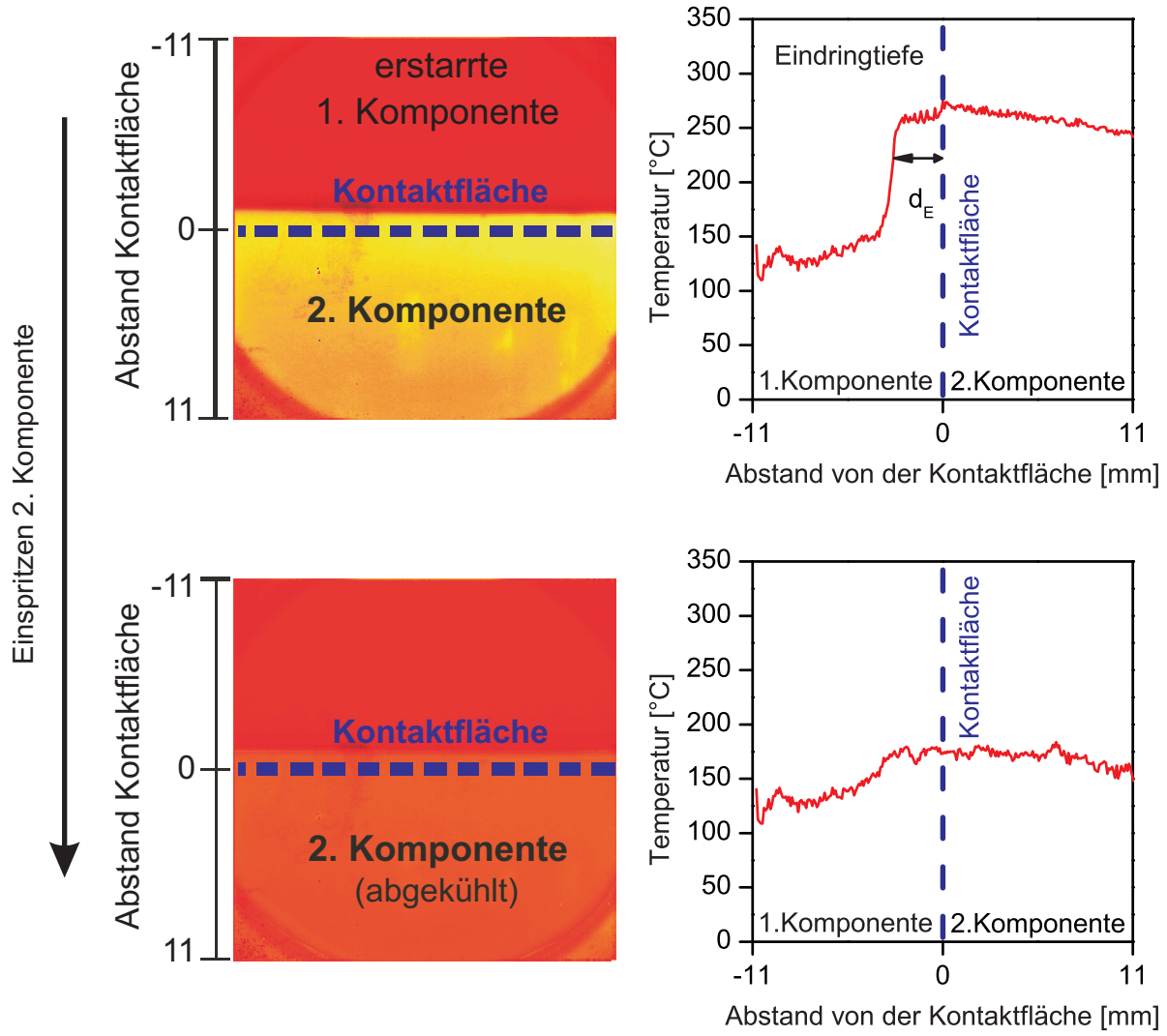


Bild 4.7: Momentaufnahmen (links) des Temperaturverlaufs über den Querschnitt des IR-Glases während des Einspritzvorgangs der zweiten Komponente und Temperaturverlauf (rechts) von der IR-Kamera aufgezeichnet (oben: 0,14 sek. nach Einspritzen; unten 2,78 sek. nach Einspritzen)

Die resultierende Wärmeeinflusszone schätzt die Tiefe bezogen auf die Trennebene der in den Vorspritzling eingedrungenen Wärme ab. Die Eindringtiefe d_E, also die lokal aufgelöste Temperatur, soll zusammen mit der Temperaturhöhe bzw. dem zeitlichen Verlauf der Temperatur mit den gemessenen Verbundfestigkeiten korreliert werden.

4.4 Plasmavorbehandlung

4.4.1 OpenAir®-Plasma

Die in dieser Arbeit benutzte Plasmaanlage der Firma Plasmatreat besteht aus einem Generator, einem Transformator aus der Plasmakopfeinheit vom Typ RD1004. Die Plasmakopfeinheit wird durch den Generator FG 3002 und den Hochspannungswandler HTR 12 mit Strom versorgt. Der Transformator erhöht die Ausgangsspannung des Generators von 1000 V auf eine Zündspannung von 40 kV sowie auf eine Brennspannung von 20 kV für die Plasmakopfeinheit. Die Zündung erfolgt bei einer Arbeitsfrequenz von 16-18 kHz /7/. Ferner übernimmt der Generator diverse Steuerungs- und Sicherheitsfunktionen (Auswertung Endschalter, Türenverriegelung, Notaus-Modul, Druckluft- und Materialkontrolle).

Die Plasmakopfeinheit (vgl. Bild 4.8 links) vereint die Plasmakammer, in der mittels einer Hochspannungsentladung das Plasma aus dem Plasmamedium erzeugt wird, mit der Plasmadüse sowie mit der nötigen Peripherie für Stromversorgung und Plasmamedienleitung.

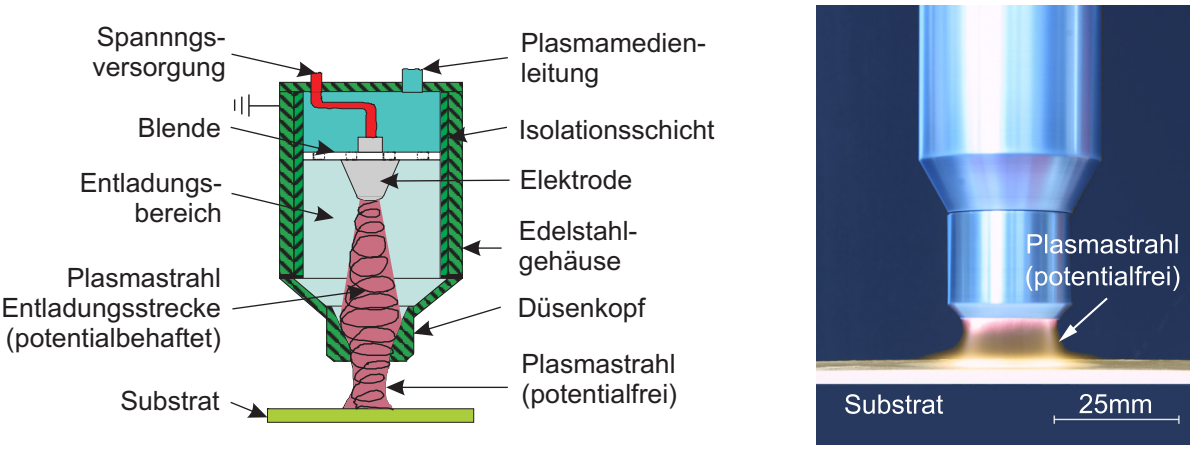


Bild 4.8: Aufbau der Plasmakopfeinheit

Durch die Wahl des Plasmamediums wird die Zusammensetzung des Plasmas bestimmt. Eine gezielte Luftströmung, die durch die Medienleitung, die das Plasmamedium transportiert, entsteht, separiert entlang der Entladungsstrecke die erzeugten Plasmabestandteile. Somit werden die aktivierten Teilchen mit hoher Geschwindigkeit durch eine Blende auf das zu behandelnde Substrat, vgl. Bild 4.8 rechts, transportiert. Potentialführende Teilchen des Plasmastroms werden durch die Blende, die an ein Massepotential angeschlossen ist, am Austreten aus der Düse gehindert. So entsteht ein Plasma, das bei höheren Geschwindigkeiten eine schonende, effektive Oberflächenbehandlung mit geringem thermischen Einfluss garantiert /8, 9/.

Der Plasmastrahl der eingesetzten Düse erreicht mit der eingestellten Leistung sowie der gewählten Form des Düsenaufsatzes durch die rotierende Düse eine Behandlungsbreite von 20 mm und eine maximale Länge von 30 mm (vgl. Bild 4.8 rechts).

4.4.2 Externe Plasmabehandlung

Zur Plasmabehandlung ohne den verbindenden Spritzgießprozess wurde ein mobiles und kompaktes System geschaffen, welches eine einfache und reproduzierbare Vorbehandlung von Probekörpern ermöglicht. Die Plasmakopfeinheit ist dabei an einen Rahmen fixiert, wohingegen die zu behandelnde Probe auf einem Verfahrtisch, der linear auf einer Schiene geführt ist, bewegt wird (vgl. Bild 4.9).

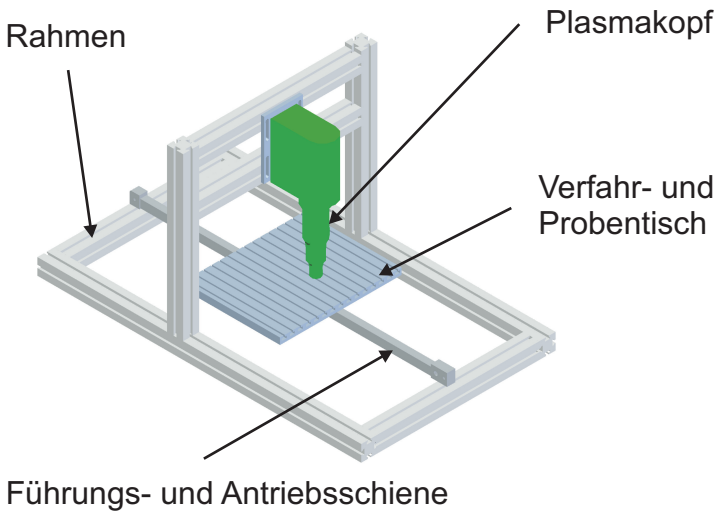


Bild 4.9: externe Plasmaanlage (ohne Umhausung)

Je nach gewünschter Behandlungsdauer kann zum einen die Verfahrgeschwindigkeit und zum anderen die Anzahl der Wiederholungen variiert werden. Um den Einfluss des Behandlungsabstandes ermitteln zu können, kann die Plasmakopfeinheit durch Lösen der Verschraubung im Abstand zur Probe variiert werden.

Damit die Plasmabehandlung auch unter definierter Atmosphäre durchgeführt werden kann, wurde eine geeignete Umhausung entworfen. Zwei Ausgleichsventile ermöglichen es weiterhin, dass die Umhausung mit Gasen geflutet werden kann die schwerer bzw. leichter als Luft sind. Für diese Arbeit wurde eine Stickstoffatmosphäre gewählt. Durch den Ausschluss der Luftatmosphäre soll unter Inertatmosphäre aus Stickstoff der Einfluss der Plasmabehandlung auf die Zusammensetzung der Oberflächen der verwendeten Kunststoffe, speziell auf die Einbringung reaktiver Gruppen, untersucht werden.

4.4.3 In-Line-Plasmabehandlung

Um einen robusten Prozess zu gewährleisten wurde eine integrative Fertigungszelle Plasma aufgebaut (vgl. Bild 4.10).

Bild 4.10: Fertigungszelle Plasma, In-Line-Plasmavorbehandlung /6/

Die Fertigungszelle Plasma vereint und koordiniert mehrere eigenständige Geräte in einem gemeinsamen Fertigungsprozess. Die an einen Sechs-Achs-Knickarmroboter adaptierte Plasmaanlage ermöglicht dabei, eine reproduzierbare Plasmabehandlung eines Formteils in der 2K-Spritzgussmaschine zwischen zwei Einspritzvorgängen. Zur Formgebung wurde das unter 4.1.2 beschriebene Werkzeug benutzt.

Durch den Roboter ist es möglich, den Vorspritzling reproduzierbar mit definierter Geschwindigkeit und definiertem Abstand zu behandeln (vgl. Bild 4.11).

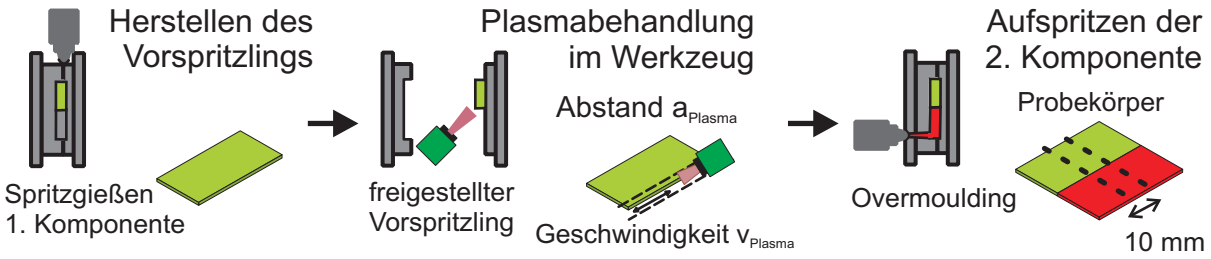


Bild 4.11: Zyklus der In-Line-Plasmabehandlung beim Spritzgießen

Im Spritzgießzyklus, wie in Bild 4.11 dargestellt, wird im ersten Schritt der stumpfe Vorspritzling (1. Komponente) gefertigt. Danach wird das Werkzeug geöffnet und über das Ziehen des Kerns bzw. Schiebers der Vorspritzling freigestellt. An der Kontaktfläche wird die Plasmavorbehandlung bei geöffneter Maschinentür im Werkzeug durchgeführt.

Die Verfahrgeschwindigkeit des Roboters und damit die Behandlungsgeschwindigkeit des Plasmas v_{Plasma} lässt sich im Bereich zwischen 1 mm/s und 100 mm/s variieren. Eine Geschwindigkeit von 20 mm/s, entspricht bei dem gegebenen Durchmesser des Plasmastrahls von 20 mm einer Behandlungsdauer von 1 Sekunde. Der Abstand a_{Plasma} zur behandelten Oberfläche wird durch die jeweilige Werkzeugöffnungsweite festgelegt. Anschließend wird in einem zweiten Einspritzvorgang (Overmoulding) die zweite Komponente an die erste Komponente (Vorspritzling) angespritzt. Durch die Variation der Plasmaparameter a_{Plasma} und v_{Plasma} lässt sich die Intensität der Oberflächenmodifikation beeinflussen.

4.5 Verbundkombinationen

Kompatible Kombinationen

Die Spritzgießbedingungen für die 1. Komponente wurde nicht variiert und folgen den Herstellerangaben (vgl. Tabelle 4.2). Dabei sollte die Beeinflussung durch die Prozessparameter auf die verwendeten Materialien möglichst gleich sein. Die Einstellungen der zweiten Komponente wurden zur Untersuchung des Einflusses der Parameter auf die Verbundfestigkeit variiert. Dazu zählen die Massetemperatur T_{m1}, der Nachdruck p_{N1} sowie die Einspritzgeschwindigkeit v_{S1}. Weiter notwendige Angaben sind in den Ergebnissen aufgeführt.

	PA6		**PA66GF25**	**TPU**
Massetemperatur T_{m2}	280 °C	T_{m1}	290 / 310 °C	170 / 185 / 200 °C
Werkzeugtemperatur T_{WZ2}	80 °C	T_{WZ1}	80 °C	40 / 50 / 60 °C
Einspritzgeschwindigkeit v_{S2}	60 mm/s	v_{S1}	20 /100 mm/s	60 / 80 / 100 mm/s
Nachdruck p_{N2}	210 bar	p_{N1}	450 / 750 bar	400 bar
Nachdruckzeit t_{N2}	15 sek.	t_{N1}	20 sek.	20 sek.
Kühlzeit t_{K2}	20 sek.	t_{K1}	20 sek.	30 / 60 sek.

Tabelle 4.2: Maschineneinstellungen für kompatible Kombinationen: 1. Komponente (PA6) bzw. 2. Komponente (PA66GF25, TPU)

Für die hohen Massetemperaturen T_{m1} von TPU wurde eine längere Kühlzeit t_{K1} gewählt. Dies hat aber keinen Einfluss auf die Verbundfestigkeit gezeigt.

Inkompatible Kombinationen

Die Spritzgießbedingungen für die 1. Komponente wurden auch für die inkompatiblen Kombinationen nicht variiert und folgen den Herstellerangaben (vgl. Tabelle 4.3). Die in Vorversuchen ermittelte sinnvolle Spritzgießreihenfolge weist Polyethylen als erste Komponente aus. Die Beeinflussung durch die Prozessparameter auf die verwendeten Materialien soll möglichst gleich sein. Daher wurden für alle drei Polyethylentypen gut verarbeitbare, möglichst identische Einstellungen gefunden.

	HDPE	**LDPE**	**LLDPE**
Massetemperatur T_{m2}	210 °C	210 °C	210 °C
Werkzeugtemperatur T_{WZ2}	40 °C	40 °C	40 °C
Einspritzgeschwindigkeit v_{S2}	80 mm/s	80 mm/s	80 mm/s
Nachdruck p_{N2}	350 bar	350 bar	350 bar
Nachdruckzeit t_{N2}	35 sek.	35 sek.	35 sek.
Kühlzeit t_{K2}	30 sek.	30 sek.	30 sek.

Tabelle 4.3: Maschineneinstellungen für inkompatibel Kombinationen: 1. Komponente (Polyethylen)

Wichtige Einstellungen der zweiten Komponente (PA6 bzw. PA66) wurden zur Untersuchung des Einflusses der Parameter variiert. Dazu zählen die Massetemperatur T_{m1} und der Nachdruck p_{N1}.

	PA6	**PA66**
Massetemperatur T_{m1}	240 °C / 260 °C	270 °C / 290 °C
Werkzeugtemperatur T_{WZ1}	40 °C	40 °C
Einspritzgeschwindigkeit v_{S1}	70 mm/s	60 mm/s
Nachdruck p_{N1}	450 bar / 650 bar	450 bar / 650 bar
Nachdruckzeit t_{N1}	20 sek.	20 sek.
Kühlzeit t_{K1}	30 sek.	20 sek.

Tabelle 4.4: Maschineneinstellungen für inkompatibel Kombinationen: 2. Komponente (Polyamid)

Weitere notwendige Angaben sind bei in den Ergebnissen aufgeführt.

4.6 Mikroskopische Untersuchungen

Zur Analyse der Oberflächenmodifikation durch die Plasmabehandlung müssen Probekörper hergestellt werden, die eine möglichst einheitliche Oberfläche besitzen. Lichtmikroskopische Untersuchung der Probekörper, deren Oberfläche im Spritzguss durch direkten Kontakt mit der Werkzeugwand entstanden ist, zeigen sehr unterschiedliche Oberflächentypen. Durch Abtragen der Oberflächenschicht können einheitlichere Oberflächen hergestellt werden. Hierfür wurden ca. 10 x 10 mm^2 große Bereiche aus der ersten Komponente der 2K-Probekörper herausgeschnitten, in Harz eingebettet und mit einem Mikrotom überschnitten. Die freigelegte Oberfläche wurde plasmabehandelt und analysiert. Die durch das Überschneiden hergestellten Oberflächenstrukturen (Schnittriefen in Schneidrichtung und Rattermarken bzw. Wellen parallel zur Schnittkante des Messers) stellten eine gute Basis zur Dokumentation von Veränderungen der Oberflächentopographie dar.

4.6.1 Elektronenmikroskopie

Der Einfluss der Oberflächenmodifikation auf die Thermoplastoberfläche wurde mittels **R**aster**e**lektronen**m**ikroskop (REM) untersucht. Durch die geringe Modifikation der Plasmabehandlung musste teilweise mit einer hohen Auflösung untersucht werden, wofür im Standard REM eine so hohe Elektronenstrahlleistung benötigt wurde, dass die Polyethylenproben aufschmolzen. Wegen der thermischen Empfindlichkeit der Thermoplaste wurden auch Untersuchungen an einem FE-SEM der Fa. Hitachi Modell S4800 durchgeführt (**F**ield-**E**mission **S**canning **E**lectron **M**icroscope). Beide Verfahren zeichnen sich durch eine hohe Tiefenschärfe gegenüber anderen Verfahren aus.

4.6.2 AFM

Durch ein **A**tomic-**F**orce-**M**icroscope (Rasterkraftmikroskop) ist die Abtastung von Oberflächen und damit eine Bestimmung der Rauheit möglich. Dabei wird eine, an einer Blattfeder angebrachte Nadel zeilenweise über eine Oberfläche geführt. Durch die zwischen Nadel und Oberfläche wirkenden Kräfte wird die Blattfeder ausgelenkt. Diese Auslenkung wird optisch oder kapazitiv erfasst. Das in dieser Arbeit verwendete Gerät der Fa. TA-Instruments µTA 2990 kann einen Messbereich von 1 µm² bis 10000 µm² abdecken. Die Ortsauflösung beträgt dabei 1 µm. Die maximale Auslenkung der Nadel 10 µm. Durch das AFM ist es möglich, den Mittenrauwert R_a entlang einer Linie zu bestimmen /16/.

4.6.3 Interferometer

Interferometer nutzen die Interferenz von Lichtstrahlen zur Messung von Weglängen aus. Weißlichtinterferometer verwenden breitbandiges Licht, welches eine geringe Kohärenzlänge im µm-Bereich besitzt. Dies führt dazu, dass die Lichtstrahlen nur dann interferieren, wenn sich die Weglängen im Mess- und Referenzzweig bis auf die Kohärenzlänge gleichen. Auf dem Messobjekt bildet sich somit nur dort ein Interferenzmuster ab, wo der Abstand zwischen Strahlteiler und Oberfläche genau dem Abstand zwischen Strahlteiler und Spiegel entspricht. Als Hilfestellung wird eine virtuelle Ebene eingeführt, die sich im besagten Abstand vom Strahlteiler befindet. An den Stellen, an denen die virtuelle Ebene das Messobjekt schneidet wird ein Interferenzmuster erzeugt. Dieses wird in Form von Helligkeitsschwankungen von der CCD-Kamera erkannt. Durch vertikales Verfahren der Messanordnung kann ein Höhenprofil des Messobjekts erstellt werden, indem jedem Pixel des Interferenzmusters ein Höhenwert zugeordnet wird. Weißlichtinterferometer können somit zur Messung der Topographie auch bei rauen Oberflächen benutzt werden. Die laterale Auflösung wird durch die Optik der CCD-Kamera und die Rauheit der Oberfläche begrenzt. Für die Messungen des Einflusses der Oberflächenmodifikation auf die Topographie kommt das Messgerät Talysurf CCI 1000 der Firma Taylor Hobson zum Einsatz. Die untersuchten, modifizierten Flächen betrugen 0,9 x 0,9 mm². Dabei wurde der Mittenrauwert S_a, der über eine Fläche ermittelt wird, bestimmt /17, 18/.

4.7 Mechanische Prüfung

4.7.1 Zugversuch

Die Zugversuche wurden auf einer Universalprüfmaschine Zwick 1465 (F_{max} = 20kN) unter Normalklimabedingungen (23 °C, 50% rel. Luftfeuchte) in Anlehnung an ISO 527-1 Stand 1992 durchgeführt. Die Einstellungen der Zugprüfmaschine blieben für alle Proben gleich. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 5 mm/min.

Alle Proben sind vor der Zugprüfung 48 Stunden im Trockenschrank (Vakuum, 70°C) gelagert worden, um die Polyamidkomponenten in einen homogenen Zustand zu prüfen. Ausgenommen davon sind die nach Klima- oder Wassereinlagerungen getesteten Proben. Hier wurde zusätzlich noch nach der Carl-Fischer-Titration die aufgenommene Feuchte gemessen. Als Verbundfestigkeit wurde die Bruchkraft der Probe bezogen auf den gemessenen Ausgangsquerschnitt der Probe definiert.

Von jeder Parametervariation wurden fünf Streifenproben mit den Abmessungen 10 mm x 4mm x 130 mm (vgl. Bild 4.3) vorbereitet und getestet. Unmittelbar nach der

Zugprüfung wurden die Proben bzw. die Bruch-/Versagensflächen noch einmal optisch untersucht. Die Versagensarten wurden folgendermaßen eingeteilt:

Versagensmechanismus	Abkürzung
Adhäsionsversagen	Bruch in der Trennebene / Kontaktebene
Adhäsionsversagen	Teile von der 2. Komponente haften an 1. Komponente
Adhäsionsversagen	Teile von 1. Komponente haften an der 2. Komponente
Mischbruch	Kontaktfläche zeigt auf beiden Flächen Reste der Komp.
Kohäsionsversagen	Bruchebene/Einschnürung liegt in der 1. Komponente
Kohäsionsversagen	Bruchebene/Einschnürung liegt in der 2. Komponente

Tabelle 4.5: Versagensarten

4.8 Oberflächenspannung/Oberflächenenergie

Die Ermittlung des Randwinkels und die daraus abzuleitende Bestimmung der Oberflächenspannung der Einzelkomponenten wurde dem Gerät OCA20 der Firma DataPhysics GmbH durchgeführt. Die Messung wurde in der Form äquivalent zur Verarbeitungsform durchgeführt. D.h., die erste Komponente lag während der Verarbeitung im Montagespritzgießprozess als planarer Festkörper vor und wurde ggf. mittels des externen Plasmasystems behandelt. Die zweite Komponente lag im flüssigen/schmelzeflüssigen Zustand vor.

Planare Festkörper

Die Oberflächenspannung von Festkörpern kann nur indirekt über den Kontaktwinkel einer Messflüssigkeit erfolgen. Die verwendete statische Methode des liegenden Tropfens erfolgt über die Aufbringung eines Tropfens der Messflüssigkeit auf den zu messenden Festkörper. Als Testflüssigkeiten kamen die in Tabelle 4.6 zusammengefassten Substanzen zum Einsatz.

Da vor allem durch die Plasmabehandlung eine gute Benetzung bzw. hohe Oberflächenspannung zu erwarten war, mussten aus Gründen der Messsicherheit bei der Bestimmung polarer Anteile neue Testflüssigkeiten, meist Wasser-Alkohol-Gemische, erzeugt werden. Spritzfrische Proben wurden zur Untersuchung in der mobilen Plasmaanlage behandelt und anschließend im Exikator bis zur Analyse aufbewahrt.

Die Oberflächenspannungen wurden nach der Methode von Wu ausgewertet. Das ermöglicht neben der Bestimmung der gesamten Oberflächenspannung auch die Bestimmung polarer und dispersiver Anteile. Die Oberflächenspannung wird mit Hilfe der Gleichung des harmonischen Mittels errechnet. Dies setzt allerdings die Durchführung der Tests mit mindestens zwei Messflüssigkeiten voraus. Die polaren und dispersiven Anteile ergänzen sich zur gesamten Oberflächenspannung /12/.

Testflüssigkeit	Oberflächenspannung	polarer Anteil
destill. Wasser	72,8 mN/m	52,2 mN/m
10% Ethylenglycol in dest. Wasser	69,36 mN/m	48,13 mN/m
20% Ethylenglycol in dest. Wasser	64,27 mN/m	43,41 mN/m
Glycerin	63,4 m/Nm	43,08 mN/m
30% Ethylenglycol in dest. Wasser	61,59 mN/m	41,05 mN/m
Formamid	58,2 mN/m	33,4 mN/m

Tabelle 4.6: Messflüssigkeiten zur Bestimmung der Oberflächenspannung

Flüssigkeiten

Mittels der Stempel-Methode (auch Liegender-Tropfen- oder Sessil-Drop-Methode) können Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten und hochviskosen Schmelzen gemessen werden. Dabei wird ein Granulatkorn auf einem, um Abbaureaktionen zu verhindern, mit Gold beschichteten Stempel aufgeschmolzen. Zusätzlich werden die Messungen bei verschiedenen Temperaturen in Argonatmosphäre durchgeführt. Da die Methode auf dem Kräftegleichgewicht zwischen Oberflächenspannung und Schwerkraft beruht, können mit Hilfe der Kontur des Tropfens, der Erdbeschleunigung und der Dichte der Flüssigkeit, deren Bestimmung zuvor in einer pvT-Messung erfolgte, die Oberflächenspannungen ermittelt werden. Eine Aufteilung in polare und dispersive Anteile, ebenso die Messung gefüllter Kunststoffe, ist mit dieser Methode nicht möglich. Nach Wu ändern sich die polaren Anteile über die Temperatur in dem Maß, wie sich die Oberflächenspannung ändert.

4.9 Thermoanalytik

4.9.1 Differentialthermoanalyse (DSC)

Mittels DSC können charakteristische Eigenschaften eines Kunststoffs ermittelt und ausgewertet werden. Exotherme und endotherme Umwandlungen, z.B. Überschreitung der Glasübergangstemperatur, Schmelzen oder Kristallisation werden detektiert

und die entsprechenden Kennwerte quantifiziert. Hauptaugenmerk lag auf der Detektierung der Verarbeitungs- bzw. Behandlungseinflüsse auf die Proben. Der Kristallisationsgrad, der ebenfalls durch Verarbeitungs-, Behandlungs- und Gebrauchsbedingungen beeinflusst wird, kann durch die Kristallisations- und Schmelzenthalpien ΔH_C und ΔH_m ermittelt werden. Die DSC Untersuchungen wurden mittels eines Dynamischen Wärmestrom Differenzkalorimeter der Firma TA Instruments Typ Q1000 durchgeführt. Der Wärmestromverlauf wurde im Bereich zwischen 0 °C und 250 °C, bei einer Heizrate von 10 °C/min gemessen.

Da die Plasmabehandlung nur eine sehr dünne Oberflächenschicht beeinflusst /13/, müssen Probekörper hergestellt werden, an denen die durch die Plasmabehandlung beeinflussten Bereiche einen möglichst großen Anteil einnehmen. Ideal wären Folien mit besonders geringer Dicke. Die Plasmabehandlung, insbesondere die thermische Komponente des Plasmas, zeigen an Folien oder Dünnschnitten allerdings eine ganz andere Wirkung als am kompakten Probekörper. Ebenso besitzen Folien einen unterschiedlichen morphologischen Aufbau. DSC-Untersuchungen an plasmabehandelten Folien oder Dünnschnitten wären deshalb mit den Untersuchungen an den bisher verwendeten kompakten Probekörpern nicht vergleichbar. Daher wurden Dünnschnitte aus den plattenförmigen 2K-Probekörpern senkrecht zur Plattenfläche entnommen nachdem der kompakte Probekörper plasmabehandelt wurde, um diese in der DSC zu untersuchen. Da dies zeitnah durchgeführt werden soll, wurde die mobile Plasmaanlage über einem Mikrotom aufgebaut. Die Plasmadüse wurde über dem Mikrotomschlitten mit eingesetzten Probekörpern so positioniert, dass die Oberfläche auf dem Rückzugs- und Vorschubweg plasmabehandelt werden konnte. Beim Schneidvorgang wurde mit der Bewegung des Schlittens eine ca. 6 µm dicke, plasmabehandelte Oberfläche abgehoben.

4.10 Spektroskopie

4.10.1 Elektronen-Spektroskopie zur chemischen Analyse (ESCA)

Die ESCA-Analyse (**E**lectron **S**pectroscopy for **C**hemical **A**nalysis), auch bekannt unter der Bezeichnung XPS (**X**-ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy), dient der zerstörungsfreien Elementanalyse von Festkörperoberflächen und beruht auf dem photoelektrischen Effekt. Diese Analysemethode kam zum Einsatz, um die Auswirkungen der Oberflächenmodifikation durch Plasma auf die Eigenschaften der Oberflächen nachzuweisen. Mit dieser Methode können, ausgenommen Wasserstoff, alle chemischen Elemente nachgewiesen werden. Wasserstoff kann zwar als Element (z.B. adsorbiert an gekühlten Metalloberflächen), nicht aber in Verbindung erfasst werden, da ein Elektron stets delokalisiert ist. ESCA-Spektren liefern Erkenntnisse über die

quantitative Elementzusammensetzung und Bindungszustände in einer Informationstiefe von 0,5 nm bis 10 nm /14, 15/.

Die Versuche wurden am Lehrstuhl für Korrosion und Oberflächentechnik an einem Gerät der Firma Physical Electronics vom Typ PHI 5600 ESCA System durchgeführt. Das Gerät besteht aus Energieanalysator, Röntgenquelle aus Aluminium (AlK_α, $h\cdot\nu$ = 1486,6 eV, Arbeitsleistung = 300 W) und Monochromator. Der Arbeitsdruck beträgt 10^{-10} bis 10^{-8} mbar. Während der ESCA-Aufnahme wird die Probe in diesem Ultrahochvakuum mit der Röntgenquelle nicht-monochromatisch bestrahlt. Durch Einstellung des Analysewinkels kann die Informationstiefe verändert werden. Der Einfallwinkel betrug bei den vorliegenden Analysen 45°.

Für den praktischen Gebrauch stehen Bindungsenergietabellen und Spektrenkataloge funktioneller Gruppen zur Verfügung, die bei der Interpretation der Spektren zu Rate gezogen werden können (vgl. Tabelle 4.7).

Orbital	**Gruppe**	**Bindungsenergie**
C1 s	- CH2 - CH2 -	285
	- CH - CH -	284,7
	- C - OH, - C - OR	286,5
	- R - C - O	288
	- COOH, - COOR	289
	- O - COOR	291,1
O1 s	- COOR	533,3
	sonstige Verbindungen	531-532
N1 s	R - N - R	400

Tabelle 4.7: Bindungsenergien funktioneller Gruppen /19/

Die Auswertung der aufgenommenen Spektren erfolgt über ein Übersichts- und ein Bereichsspektrum. Ersteres gibt Aufschluss über die Zusammensetzung der Oberfläche und wird über einen großen Energiebereich (0 eV bis 800 eV) gemessen. Da in einem Übersichtsspektrum die Bindungsverhältnisse bedingt durch die im allgemeinen geringe energetische Auflösung schwierig zu ermitteln sind, werden an Hand der Übersichtsspektren die Energiebereiche für die Einzelspektren (Bereichsspektren) festgelegt. Diese energetisch höher aufgelösten Spektren eignen sich sowohl für die qualitative Analyse als auch zur Bestimmung der chemischen Verschiebung, welche Rückschlüsse über den Bindungszustand der detektierten Signale zulässt. Die ESCA

ermöglicht somit eine qualitative und quantitative chemische Analyse von funktionellen chemischen Gruppen, die für die Verbundbildung wichtig sind.

Die Verschiebung der Emissionsspektren, die sich durch die positive Aufladung der Oberfläche ergibt, kann auf den Intensitätspeak des C1s- Orbital, der bei 284,7 eV liegt, zurückgerechnet und eliminiert werden /19/.

Durch die Bestimmung der funktionellen Gruppen ist es weiterhin möglich, ein Sauerstoff zu Kohlenstoff-Verhältnis (O/C-Verhältnis) zu ermitteln, welches einen Schluss auf die Polarität der Oberfläche zulässt.

5 Untersuchungsergebnisse

Um den Einfluss der Temperatur und der Oberflächenausprägung auf die Verbundhaftung zu untersuchen, wurden ausgesuchte bekannte kompatible bzw. originär inkompatible Kombinationen hergestellt.

5.1 Kompatible Kombinationen

Wie schon die Kompatibilitätsmatrix in 2.4.1 zeigt, lassen sich Polyamid 6 und Polyamid 66 miteinander ohne Modifikation verbinden. Ebenso trifft dies für die Kombination PA6 und TPU zu. In Vorversuchen hat sich allerdings gezeigt, dass eine Verbundausbildung zwischen PA6 als zweite und PA66 als erste Komponente nicht reproduzierbar war. Daher wurde PA6 als erste Komponente ausgewählt und der entsprechende Verbundpartner (PA66GF25 bzw. TPU) angespritzt. Durch die In-situ-Temperaturmessung in der Kontaktzone und die gezielte Oberflächenmodifikation durch Plasma kann an den ausgewählten, originär kompatiblen Kombinationen der Einfluss der Prozessparameter auf die Verbundhaftung mittels Zugprüfung untersucht werden. Dadurch ist es möglich, Aussagen zu Kompatibilitätsprinzipien zu machen.

5.1.1 Verarbeitung / In-situ-Temperaturmessung

Als charakteristische Größe wurde aus den zeitlichen Messverläufen der IR-Aufnahmen die resultierende Wärmeeinflusszone mit den im Zugversuch (DIN EN ISO 527) ermittelten Verbundeigenschaften korreliert und die erreichte maximale Temperatur abgelesen. Die resultierende Wärmeeinflusszone schätzt dabei die Tiefe, bezogen auf die Trennebene, der in den Vorspritzling eingedrungenen Wärme ab.

5.1.1.1 Einfluss der Prozessparameter

Als wichtige Prozessparameter wurden in Vorversuchen der Nachdruck und die Einspritzgeschwindigkeit identifiziert. Diese Parameter werden auf zwei Parameterstufen variiert. Durch die Variation der Massetemperatur des zweiten, aufzuspritzenden Kunststoffes wird zusätzlich ein dritter Parameter mit großem Einfluss auf die Ausprägung der Wärmeverteilung in der Kontaktzone untersucht. Dabei wurden die Verarbeitungsvorgaben für die Massetemperatur der Hersteller nicht überschritten.

Materialkombination PA6/PA66GF25

Den Einfluss der variierenden Prozessparameter ist in Bild 5.1 dargestellt. Dabei versagten alle Proben in der Kontaktebene (Adhäsionsversagen AT). Deutlich ist bei dieser Materialpaarung der Einfluss der Einspritzgeschwindigkeit unabhängig von der Massetemperatur zu erkennen. Trotz Erhöhung der Massetemperatur ist nur eine geringe Zunahme der Verbundfestigkeit zu detektieren. Allerdings deutet die Verringerung der Standardabweichung durch die Erhöhung der Massetemperatur auf einen robusteren, gleichmäßigeren Prozess hin. Den deutlichsten Einfluss auf die Qualität des Verbundes hat die Erhöhung der Einspritzgeschwindigkeit. Der Einfluss des Nachdrucks ist zu vernachlässigen.

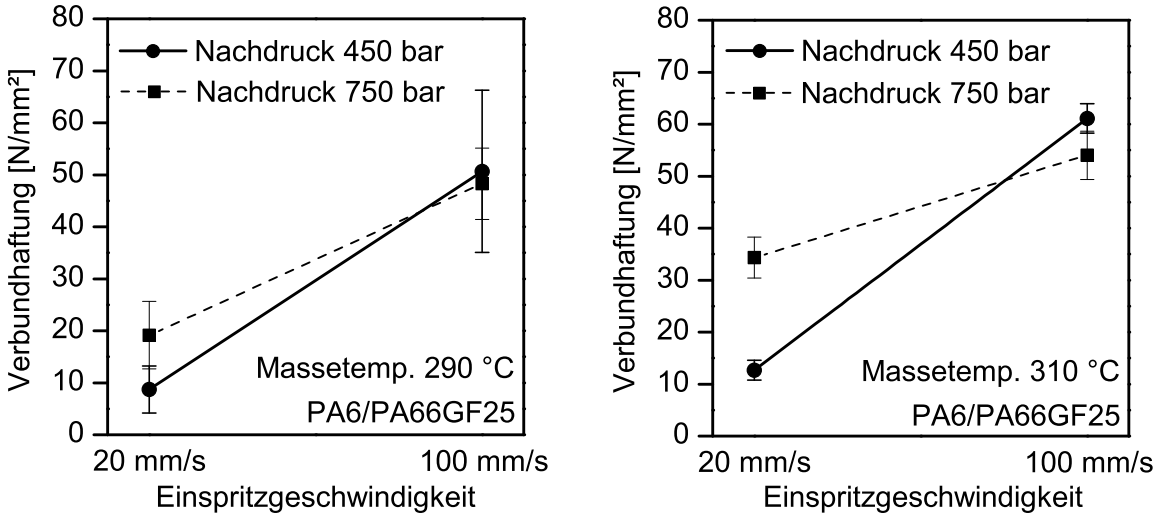


Bild 5.1: Verbundfestigkeit von PA6 (erste Komponente) / PA66GF25 (zweite Komponente) in Abhängigkeit von Einspritzgeschwindigkeit und Nachdruck bei unterschiedlicher Massetemperatur der Kunststoffschmelze von PA66GF25 (links: 290°C / rechts: 310°C), Werkzeugtemperatur konst.= 80°C

Der deutliche Einfluss der Einspritzgeschwindigkeit zeigt sich auch im Zusammenhang zwischen Eindringtiefe, Temperatur und Verbundhaftung in Bild 5.2. Die detektierte Eindringtiefe der Wärme der zweiten Komponente, die ein Maß der Erwärmung der ersten Komponente durch die zweite Komponente ist, steigt mit zunehmender Einspritzgeschwindigkeit. Aber nicht nur die Eindringtiefe steigt mit zunehmender Einspritzgeschwindigkeit, sondern auch die gemessene Temperatur in diesem Abstand. Dies ist ein Hinweis darauf, dass durch die hohe Einspritzgeschwindigkeit nicht nur die Temperatur der Schmelze schneller an die Kontaktfläche zur ersten Komponenten herangeführt wird, sondern, dass eine Erwärmung durch höhere Friktion auf

Grund der erhöhten Scherraten der Kunststoffkomponente stattfindet. Das bestätigt sich durch die Ergebnisse der Spritzgießsimulation (vgl. Bild 5.3).

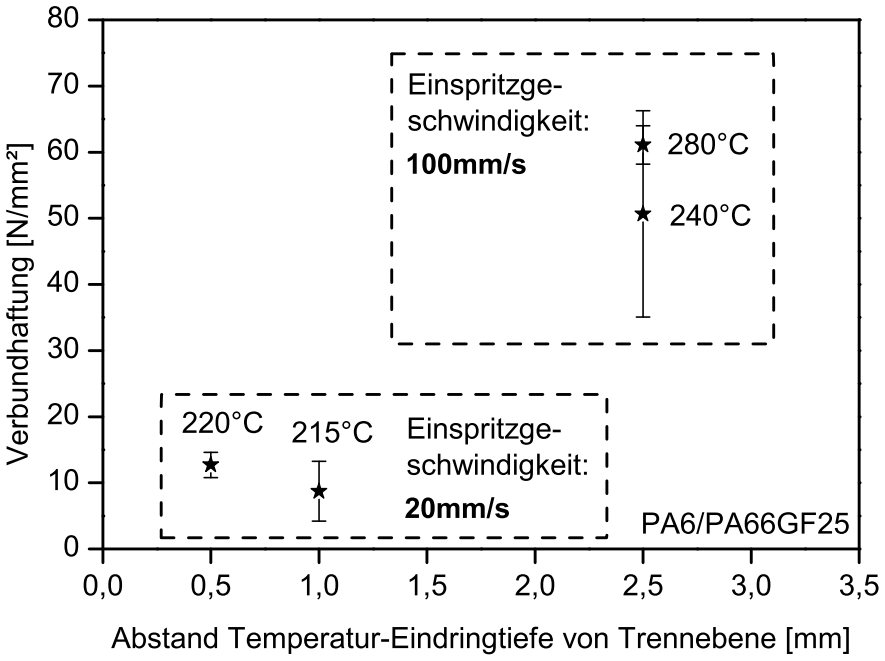


Bild 5.2: Verbundfestigkeit in Abhängigkeit der gemessenen Eindringtiefe und dort detektierter Temperatur für PA6/PA66GF25 bei 450 bar Nachdruck

Diese Erwärmung durch die hohe Einspritzgeschwindigkeit kann die Verluste der Abkühlung durch Wärmeverlust an das Werkzeug zumindest ausgleichen und garantiert eine höhere Kontakttemperatur.

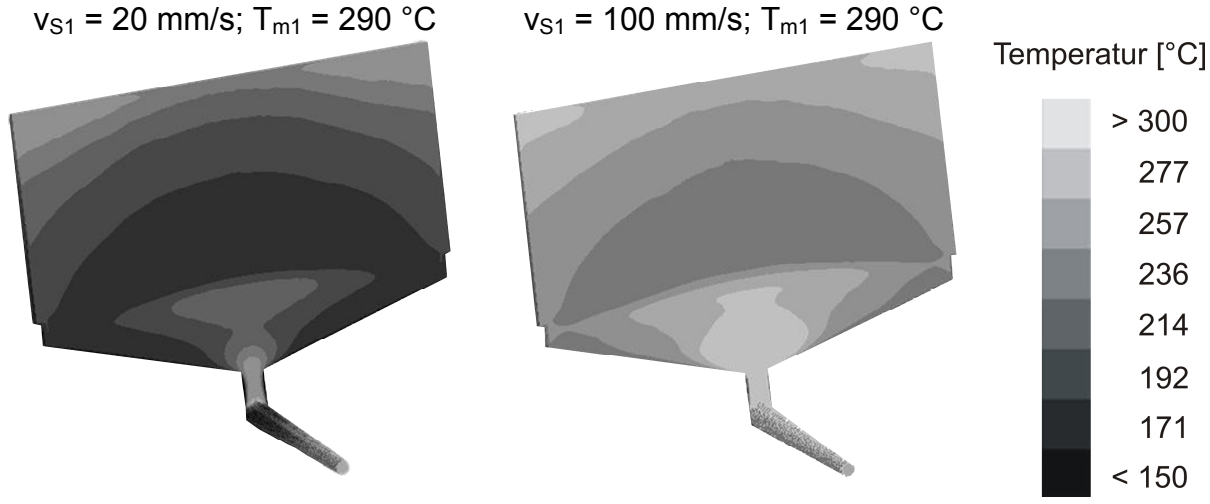


Bild 5.3: Temperaturverteilung der 2. Komponente (PA66GF25) bei variierenden Einspritzgeschwindigkeiten und kompletter Füllung der Kavität (Simulation)

Materialkombination PA6/TPU

Bei der Kombination von Polyamid mit einem thermoplastischen Elastomer ist von einer mäßigen Verbundhaftung auszugehen /91/. Wie schon bei der Materialpaarung von zwei Polyamiden wurde unter Variation von drei Prozessparametern die Verbundhaftung zwischen PA6 als erste und TPU als zweite Komponente untersucht. Unter Variation von drei Parameterstufen wurde der Einfluss der Werkzeugtemperatur, der Einspritzgeschwindigkeit und der Massetemperatur untersucht (vgl. Bild 5.4).

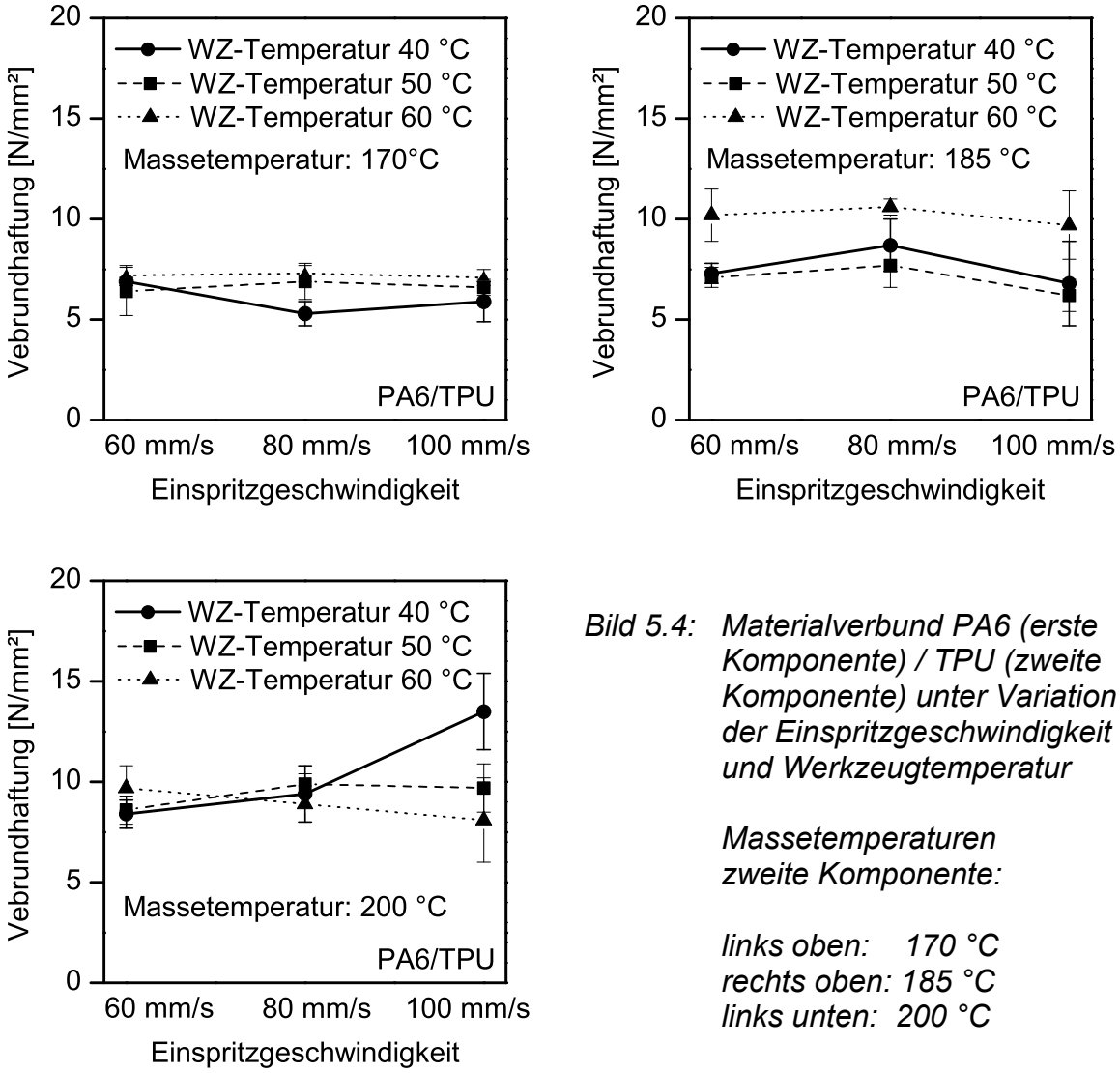


Bild 5.4: Materialverbund PA6 (erste Komponente) / TPU (zweite Komponente) unter Variation der Einspritzgeschwindigkeit und Werkzeugtemperatur

Massetemperaturen zweite Komponente:

links oben: 170 °C
rechts oben: 185 °C
links unten: 200 °C

Die Zugprüfung ergab hohe Bruchdehnungen von durchschnittlich 210 %. Dabei trat das Versagen der Verbundprobekörper aber stets in der Trennebene auf. Dabei gehen höhere Festigkeiten mit einer höheren Bruchdehnung einher. Wie in Bild 5.4 zu erkennen, hat die Massetemperatur der zweiten Komponente alleine keinen signifikanten Einfluss auf die Verbundhaftung. Erst in Kombination mit der Einspritzge-

schwindigkeit wird eine Erhöhung der Verbundfestigkeiten erreicht (Bild 5.4 links unten). Auch die Werkzeugtemperatur hat nur einen geringen Einfluss auf die Verbundhaftung. Erst durch eine zunehmende Massetemperatur wird durch die Erhöhung der Werkzeugtemperatur eine leichte Steigerung der Verbundfestigkeit erreicht.

Insgesamt bewegen sich die Verbundhaftungen auf gleichem Niveau.

Die Untersuchungen mit der IR-Kamera zeigen, dass sich bei einem normierten Abstand von 1 mm zur Kontaktebene in der ersten Komponente die Temperaturen nach Einspritzen der zweiten Komponente je nach gewählter Massetemperatur einstellen (vgl. Bild 5.5).

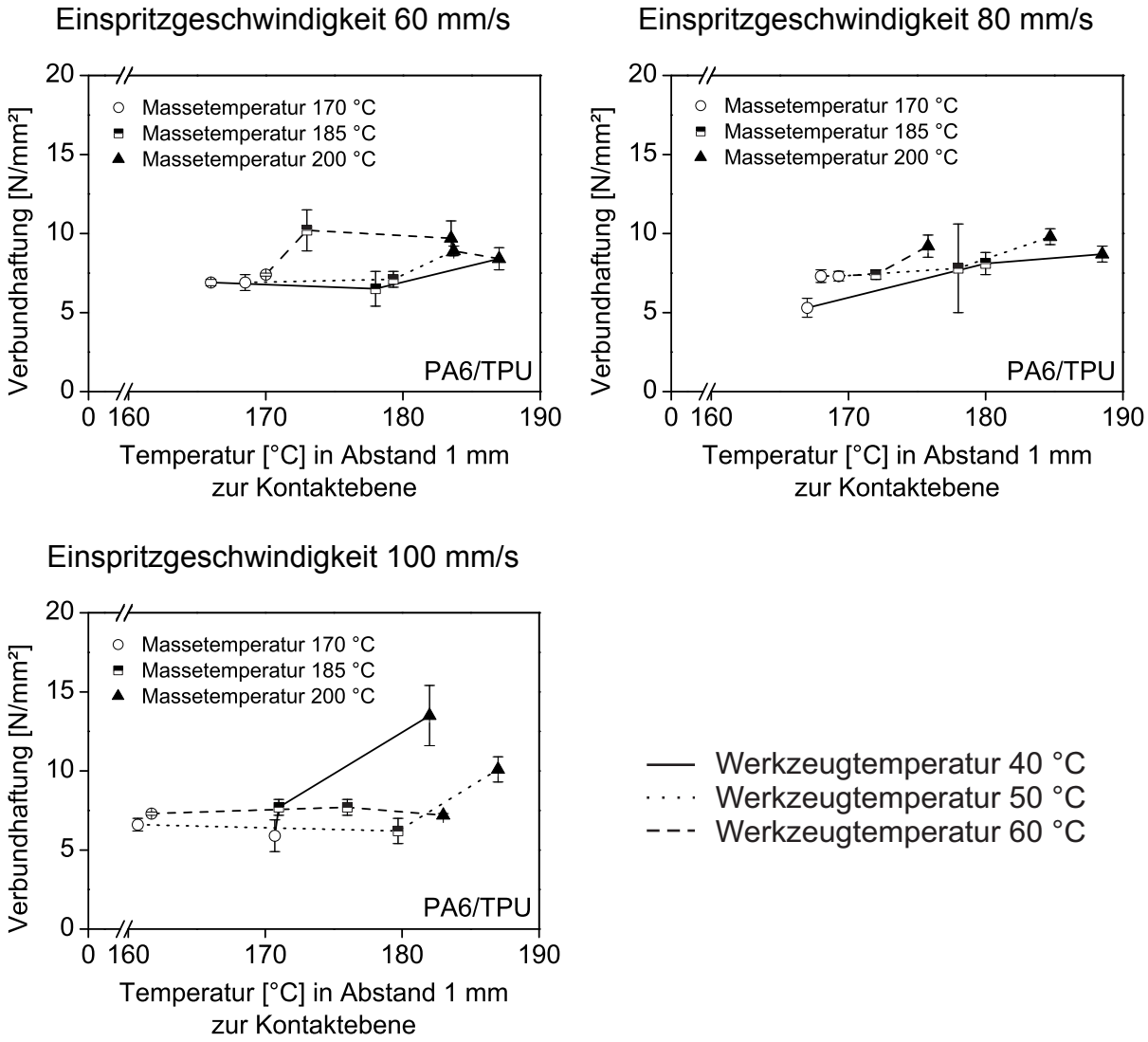


Bild 5.5: Temperaturen in der 1. Komponente bei einem Abstand von 1 mm zur Kontaktebene unter Variation der Einspritzgeschwindigkeit, Masse- und Werkzeugtemperatur (Zeitpunkt: Umschalten auf Nachdruck der 2. Komponente)

Bei einer eingestellten Massetemperatur von 170 °C sind, unabhängig von der Einspritzgeschwindigkeit, Temperaturen zwischen 160 °C und 165 °C im Abstand von 1 mm zur Kontaktebene messbar. Generell liegen die gemessenen Temperaturen bei diesem Abstand zwischen 5 °C bis 10 °C niedriger als die eingestellten Massetemperaturen. Bei hohen Massetemperaturen von 200 °C kann die Erwärmung auch 15 °C unter der Massetemperatur liegen.

Auch in dieser Kombination ist der geringe Einfluss der Werkzeugtemperatur zu erkennen. Die Erhöhung der Werkzeugtemperatur hat einen geringen Anstieg der Verbundhaftung von 1-3 N/mm² zur Folge.

Zu erkennen ist aber auch, dass es eine Korrelation zwischen Temperatur und Verbundhaftung gibt. Je höher die gemessene Temperatur im Abstand von 1mm ist umso höher ist die Verbundhaftung. Dies ist maßgeblich auf die Erhöhung der Massetemperatur und der Einspritzgeschwindigkeit zurückzuführen.

5.1.2 Oberflächenmodifikation / Plasmabehandlung

Um den Einfluss einer Oberflächenmodifikation auf die Verbundhaftung aufzuzeigen, wurde unter Beibehaltung der Variation der Prozessparameter zusätzlich eine Plasmabehandlung durchgeführt. Die Plasmabehandlung wurde mit Standardparametern bei einem Abstand a_{Plasma} von 8 mm und einer Vorschubgeschwindigkeit v_{Plasma} von 20mm/s durchgeführt. Als Plasmamedium wurde Druckluft verwendet.

5.1.2.1 Einfluss der Prozessparameter

Durch den Einsatz der Plasmabehandlung konnte bei niedrigen Massetemperaturen der eingespritzten zweiten Komponente eine Steigerung der Verbundhaftung erreicht werden, wobei das Versagen bei allen Proben in der Trennebene auftrat (vgl. Bild 5.6). Diese liegt bei hohen Einspritzgeschwindigkeiten 10 N/mm², bei geringen Einspritzgeschwindigkeiten dagegen 25 N/mm² bzw. 40 N/mm² über den Werten für unbehandelte Kombinationen. Bei hohen Massetemperaturen ist für den hohen Nachdruck von 750 bar ebenfalls eine Steigerung der Verbundfestigkeit um 5 N/mm² für niedrige bzw. 15 N/mm² gegenüber unmodifizierten Proben erkennbar. Trotz des geringeren Wertes für die Verbundhaftung bei niedrigem Nachdruck, hoher Einspritzgeschwindigkeit und hoher Massetemperatur ist unter Berücksichtigung der Standardabweichung die Tendenz zu einer Verbesserung der Verbundfestigkeit unter Einfluss der Plasmabehandlung ebenfalls nachweisbar.

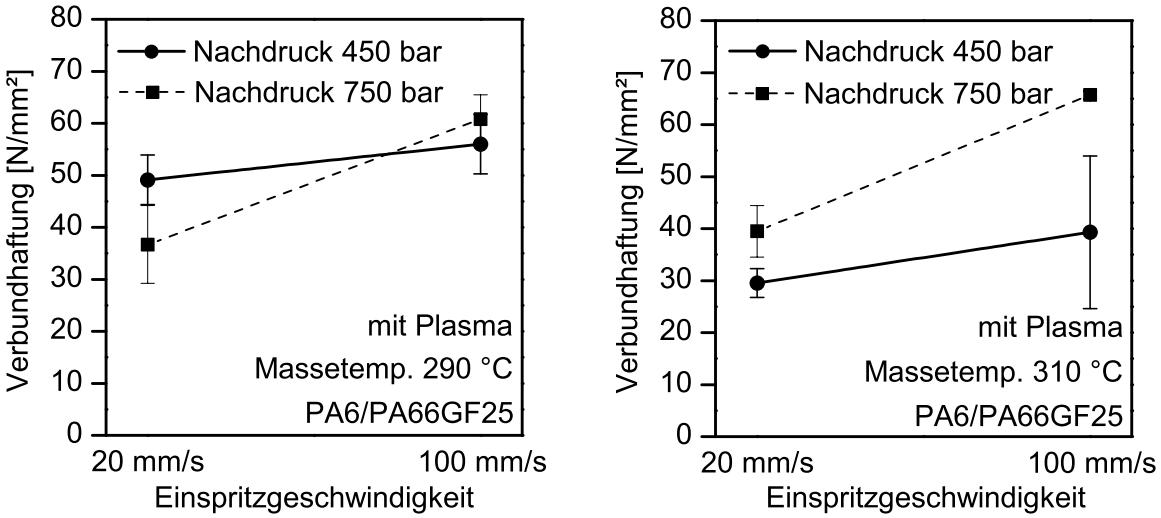


Bild 5.6: Verbundfestigkeit von plasmabehandeltem PA6 (erste Komponente) / PA6GF25 (zweite Komponente) in Abhängigkeit von Einspritzgeschwindigkeit und Nachdruck bei unterschiedlicher Massetemperatur der Kunststoffschmelze von PA66GF25 (links: 290°C / rechts: 310°C), Werkzeugtemperatur konst.= 80°C, a_{Plasma} = 8 mm, v_{Plasma} = 20 mm/s

Generell zeigt sich, dass die Oberflächenmodifikation eine Verbesserung der Verbundhaftung unabhängig von der Massetemperatur herbeiführt. Weiterhin wird eine Unabhängigkeit von der Einspritzgeschwindigkeit erreicht. Die Abnahme der Standardabweichung bei geringen Massetemperaturen lässt auf einen robusteren Prozess schließen.

5.2 Inkompatible Kombinationen

Durch die Kombination von Kunststoff mit hohem E-Modul, den z.B. der technische Thermoplast Polymaid aufweist, mit einem günstigen und medienbeständigen Thermoplasten wie Polyethylen innerhalb eines wirtschaftlichen Herstellprozesses ergeben sich interessante Eigenschaftskombinationen in multifunktionalen Verbunden. Daher wurden in dieser Arbeit verschiedene Polyethylentypen (LLDPE, HDPE und LDPE) verwendeten und mit zwei Polyamiden (PA6 und PA66) kombiniert.

Durch die Verwendung von unterschiedlichen Polyethylentypen kann der Einfluss der unterschiedlichen Ausbildung von Seitengruppen bei PE auf die Aktivierbarkeit und damit auch die erzielbaren Verbundfestigkeiten untersucht werden. Durch den Einsatz von zwei verschiedenen Polyamiden sollen Prognosen zur Übertragung von Ergebnissen auf chemisch ähnliche Materialien zulässig sein.

5.2.1 Verarbeitung / In-situ-Temperaturmessung

In Vorversuchen hat sich gezeigt, dass keine stoffschlüssige Verbindung trotz der Variation der Einspritzreihenfolge und der Prozessparameter zwischen den ausgewählten Materialien ohne Vorbehandlung möglich ist. Es bestätigen sich die Annahmen, dass eine stoffschlüssige Verbindung alleine durch die Prozessparametervariation oder durch die Änderung der Einspritzreihenfolge nicht zu erreichen ist. Auf eine In-situ-Temperaturmessung wurde daher verzichtet, da bei dieser inkompatiblen Kombination das Kompatibilitätsprinzip Temperatur keine Erklärung für die Verbundhaftung liefern kann.

5.2.2 Oberflächenmodifikation / Plasmabehandlung

Trotz einer Plasmabehandlung des Polyamids (erste Komponente) und anschließendem Anspritzen des Polyethylens (zweite Komponente) ist kein haftfester Verbund erzielbar. Auch durch die Variation der Prozessparameter kann keine Anhaftung der beiden Komponenten erreicht werden. Die Umkehrung der Einspritzreihenfolge ermöglicht es jedoch in allen sechs Kombinationsmöglichkeiten Polyethylen und Polyamid haftend miteinander zu verbinden.

5.2.2.1 Einfluss der Maschinen und Prozessparameter

Prozessparameter

Um den Einfluss der Spritzgießprozessparameter auf die Verbundhaftung bei der Oberflächenmodifikation durch Plasmabehandlung zu untersuchen, wurde unter Beibehaltung der Parameter der Plasmabehandlung der Nachdruck sowie die Massetemperatur der zweiten Komponente variiert. Die Plasmabehandlung wurde bei einem Abstand a_{Plasma} von 4 mm und einer Vorschubgeschwindigkeit v_{Plasma} von 20 mm/s durchgeführt.

Wie in Bild 5.7 erkennbar, zeigt sich bei der Verbindung zwischen Polyamid und dem Polyethylen hoher Dichte (HDPE) die höchste Verbundhaftung. Generell ist diese Beobachtung für alle folgenden Untersuchungen festzustellen. Bezogen auf die Grundmaterialfestigkeit der Polyethylene erreichen die Verbundhaftungen sehr gute Werte im Bereich von 70 % bis 90 %, wobei das Versagen stets in der Trennebene auftritt.

Für alle Verbunde zwischen Polyethylen und Polyamid 6 zeigt sich kein Einfluss des Nachdrucks auf die Verbundhaftung. Die geringe Standardabweichung der Verbund-

festigkeiten weist auf einen robusten Prozess, initiiert durch die Plasmabehandlung, hin.

Bei den Kombinationen HDPE/PA6 und LLDPE/PA6 ist weiterhin eine Unabhängigkeit der Verbundhaftung von Nachdruck und Massetemperatur zu erkennen.

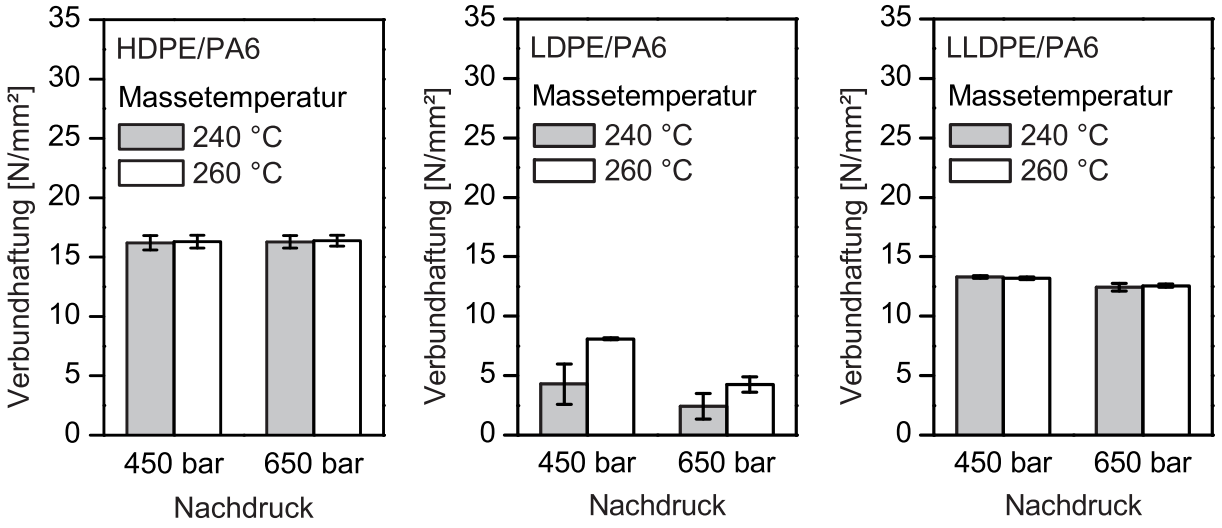


Bild 5.7: Verbundfestigkeit von oberflächenmodifizierten PE (erste Komponente) / PA6 (zweite Komponente) Verbunden in Abhängigkeit von Nachdruck und Massetemperatur der Kunststoffschmelze von PA6 (links: HDPE/PA6, mitte: LDPE/PA6, rechts: LLDPE/PA6) Werkzeugtemperatur konst.= 40°C, a_{Plasma} = 4 mm, v_{Plasma} = 20 mm/s

Lediglich die Kombination LDPE/PA6 zeigt bei Erhöhung der Massetemperatur des Polyamids eine Verbesserung der Verbundhaftung.

Ähnlich wie bei der Kombination mit Polyamid 6 zeigt bei der Kombination mit Polyamid 66 der Verbund mit HDPE die höchsten Festigkeiten (vgl. Bild 5.8) sowie ein generelles Versagen in der Kontaktebene der beiden Komponenten. Weitere Parallelen zeigen sich in der Qualität der Verbundfestigkeit von LLDPE/PA66 und LDPE/PA66. Im Vergleich zu PA6 liegen die Verbundfestigkeiten auf gleichem Niveau.

Für alle Verbunde zwischen Polyethylen und Polyamid 66 zeigt sich kein Einfluss des Nachdrucks und der Massetemperatur auf die Verbundhaftung. Die geringe Standardabweichung der Verbundfestigkeiten weist ebenso auf einen durch die Plasmabehandlung verursachten robusten Prozess hin.

Durch den Nachweis des geringen Einfluss der Massetemperatur auf die Verbundfestigkeit von originär inkompatiblen Materialien bestätigen sich die in vorangehenden

Kapiteln beschriebenen Ergebnisse der guten bzw. schlechten Kombinierbarkeit von kompatiblen Materialien mit bzw. ohne Plasmabehandlung.

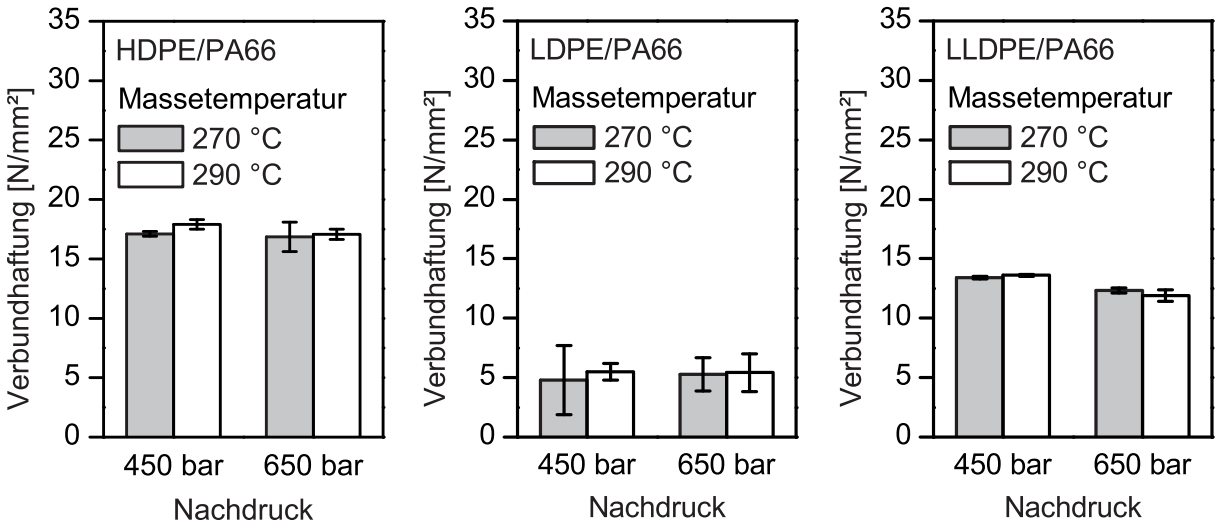


Bild 5.8: Verbundfestigkeit von oberflächenmodifizierten PE (erste Komponente) / PA66 (zweite Komponente) Verbunden in Abhängigkeit von Nachdruck und Massetemperatur der Kunststoffschmelze von PA66 (links: HDPE/PA66, mitte: LDPE/PA66, rechts: LLDPE/PA66) Werkzeugtemperatur konst.= 40°C, a_{Plasma} = 4 mm, v_{Plasma} = 20 mm/s

Plasmaparameter

Um den Einfluss der Intensität der Oberflächenmodifikation auf die Verbundhaftung zu untersuchen, wurde unter Beibehaltung des Prozessparameter Nachdruck bei 450 bar die Plasmaparameter Abstand a_{Plasma} und Geschwindigkeit v_{Plasma} variiert. Die Plasmabehandlung wurde bei einem Abstand a_{Plasma} von 4 mm bzw. 8 mm und einer Vorschubgeschwindigkeit v_{Plasma} von 20 mm/s bzw. 100 mm/s durchgeführt. Dabei entspricht die Geschwindigkeit v_{Plasma} = 20 mm/s bei einem Durchmesser der Plasmaflamme von 20 mm einer Behandlungszeit von 1 Sekunde. Da sich in den Versuchen der Prozessparametervariation eine, wenn auch kleine, Abhängigkeit von der Massetemperatur gezeigt hat, so wurde auch die Massetemperatur der zweiten Komponente wie zuvor variiert. In Vorversuchen hat sich gezeigt, dass keine Verbundhaftung, gleich mit welcher Behandlungsgeschwindigkeit die Versuche durchgeführt worden sind, bei einem Abstand a_{Plasma} > 20 mm erzielbar sind.

Wie aus den Versuchen unter Variation der Prozessparameter vermutet, zeigt sich bei allen PE/PA6 Verbunden (vgl. Bild 5.9) kein Einfluss der Massetemperatur auf die Verbundhaftung. Wie ebenfalls aus den vorhergehenden Versuchen bekannt, erkennt

man lediglich eine Steigerung der Verbundhaftung bei der Kombination LDPE/PA6 (Bild 5.9, rechts oben).

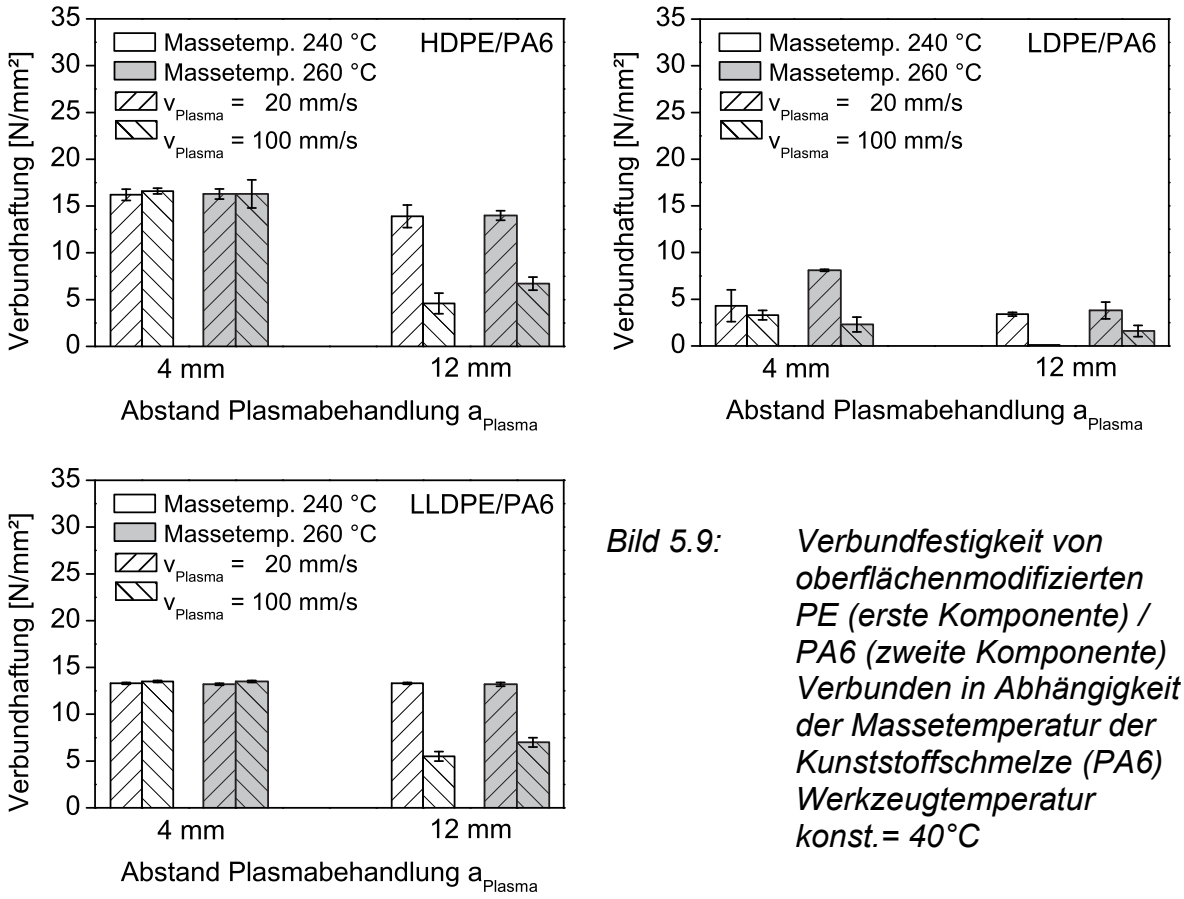


Bild 5.9: Verbundfestigkeit von oberflächenmodifizierten PE (erste Komponente) / PA6 (zweite Komponente) Verbunden in Abhängigkeit der Massetemperatur der Kunststoffschmelze (PA6) Werkzeugtemperatur konst.= 40°C

Bei den Kombinationen HDPE und LDPE mit PA6 ist der Abfall der Verbundfestigkeit bei Vergrößerung des Behandlungsabstandes, aber Beibehaltung der geringen Behandlungsgeschwindigkeit, deutlich erkennbar. Der Verbund LLDPE/PA6 zeigt dagegen kaum einen Einfluss durch die Vergrößerung des Behandlungsabstandes.

Die Erhöhung der Behandlungsgeschwindigkeit und damit die Verringerung der Intensität der Plasmabehandlung zeigt bei geringem Abstand lediglich bei dem Verbund zwischen LDPE und PA6 einen Einfluss auf die Verbundfestigkeit. Allen Verbunden gemein ist, dass die Verringerung der Intensität durch die Vergrößerung des Behandlungsabstandes und der Erhöhung der Behandlungsgeschwindigkeit zu einer Verringerung der Verbundfestigkeit führt.

Analog zum Verhalten bei den Verbunden mit PA6 zeigt sich kein Einfluss der Erhöhung der Massetemperatur auf die Verbundhaftung bei Polyethylen/Polyamid 66 Verbunden (vgl. Bild 5.10). Die Verbundfestigkeiten von PE/PA66 liegen allgemein auf gleichem Niveau wie die von PE/PA6.

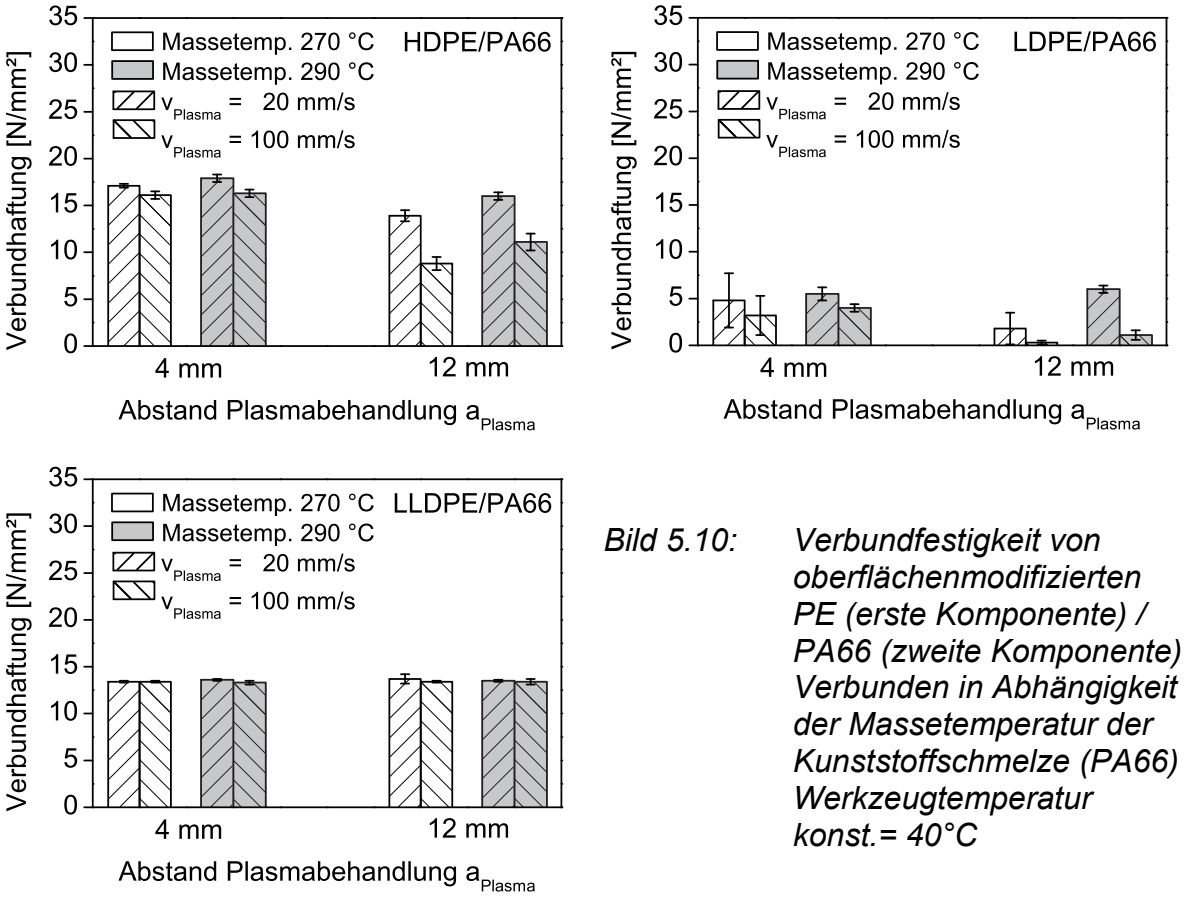


Bild 5.10: Verbundfestigkeit von oberflächenmodifizierten PE (erste Komponente) / PA66 (zweite Komponente) Verbunden in Abhängigkeit der Massetemperatur der Kunststoffschmelze (PA66) Werkzeugtemperatur konst.= 40°C

Vor allem bei den Kombinationen HDPE und LDPE mit PA66 ist der Abfall der Verbundfestigkeit bei Vergrößerung des Behandlungsabstandes aber Beibehaltung der geringen Behandlungsgeschwindigkeit gegeben. Hingegen ist kein Einfluss auf die Verbundfestigkeit durch die Verringerung des Behandlungsabstandes für die Kombination LLDPE/PA66 erkennbar.

Der Einfluss der Behandlungsgeschwindigkeit für die Verbunde PE/PA66 folgt analog dem Einfluss für die PE/PA6 Verbunde. Die Verringerung der Intensität der Plasmabehandlung erwirkt bei höherer Behandlungsgeschwindigkeit bei den Verbunden zwischen LDPE bzw. HDPE und PA66 eine Verringerung der Verbundfestigkeit. Lediglich die Verbindung LLDPE/PA66 zeigt keinen Einfluss auf die Variation der Oberflächenmodifikation durch Verringerung der Intensität der Plasmabehandlung.

Die Versuche zeigen auch, dass kein Unterschied in der Ausprägung der Verbundfestigkeit zwischen Verbunden mit Polyamid 6 oder Polyamid 66 bestehen. In den folgenden Versuchsreihen wird daher zur besseren Übersichtlichkeit auf PE/PA6 Verbunde eingegangen. Generell lässt sich für die Verbunde Polyethylen/Polyamid festhalten, dass sich durch die Verringerung der Intensität der Plasma-

behandlung eine geringere Verbundhaftung ausbildet. Dabei scheint der Einfluss bei LDPE am deutlichsten ausgebildet zu sein, wogegen LLDPE eine große Robustheit gegenüber der Oberflächenmodifikation besitzt. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass beim stark verzweigten LDPE nur wenige Ketten modifiziert werden können, wogegen beim LLDPE die Molekülketten gut für das Plasma erreichbar sind.

5.2.2.2 Einfluss des Plasmamediums

Um die Oberflächenmodifikation des Polyethylens bzgl. verschiedener Aktivierungsmechanismen, die mit der Wahl des Plasmamediums einhergehen, zu untersuchen (vgl. 3.2), wurden unter Beibehaltung der sich als robust erwiesenen Spritzgießprozessparameter der zweiten Komponente verschiedene Gase eingesetzt. Zusätzlich wurde noch die Behandlungsgeschwindigkeit v_{Plasma} und der Abstand a_{Plasma} variiert.

Die Ergebnisse der mechanischen Prüfung ergeben bei allen Kombinationen ein Lösen in der Fügezone / Kontaktebene der Verbunde. Bei einem Behandlungsabstand a_{Plasma} von 12 mm zeigen sich für die verschiedenen Verbunde von PE mit PA Unterschiede im Verhalten der Verbundfestigkeit. Wie in Bild 5.11 links zu erkennen, zeigt sich bei HDPE/PA6 bei Verwendung von Druckluft als Plasmamedium der schon aus vorhergehenden Versuchen bekannte Abfall der Verbundfestigkeit bei Erhöhung der Behandlungsgeschwindigkeit v_{Plasma}.

Variation der Behandlungsgeschwindigkeit v_{Plasma}

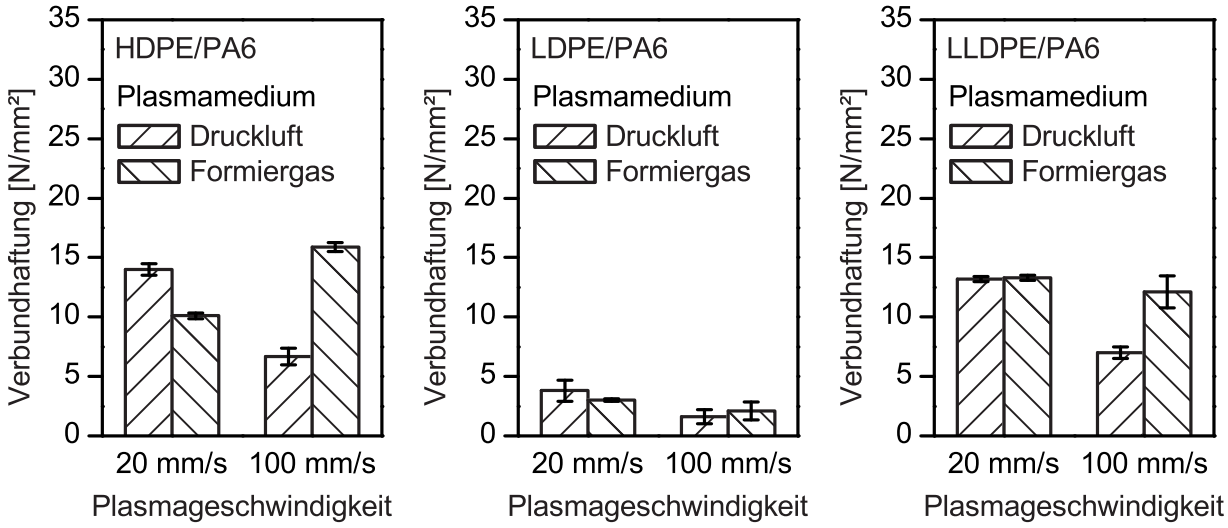


Bild 5.11: Verbundfestigkeit von oberflächenmodifizierten PE (erste Komponente) / PA6 (zweite Komponente) Verbunden für versch. Plasmamedien (links: HDPE/PA6, mitte: LDPE/PA6, rechts: LLDPE/PA6) Werkzeugtemperatur konst.= 40°C, a_{Plasma} = 12 mm

Die Verwendung von Formiergas führt dagegen zu einer Erhöhung der Verbundfestigkeit. Das Verhalten der Verbunde LDPE bzw. LLDPE mit PA6 zeigt das bekannte Verhalten. Der Einfluss des Plasmamediums hat keinen, die Erhöhung der Behandlungsgeschwindigkeit v_{Plasma} hat dagegen einen vermindernden Einfluss auf die Verbundfestigkeit von LDPE/PA6. Bei der Behandlung von LLDPE mit Druckluftplasma ist ein Abfall in der Verbundfestigkeit bei verringerter Intensität der Oberflächenmodifikation zu erkennen. Dahingegen ist lediglich ein geringer Abfall in den mechanischen Kennwerten bei Verwendung des Formiergases zu sehen.

Die Oberflächenspannung σ_A der ersten, festen Komponente, die auf die Aktivierung rückschließen lässt, zeigt, dass mit der Erhöhung der Behandlungsgeschwindigkeit bei Druckluft als Plasmamedium die Intensität der Aktivierung des Polyethylens sinkt (vgl. Bild 5.12).

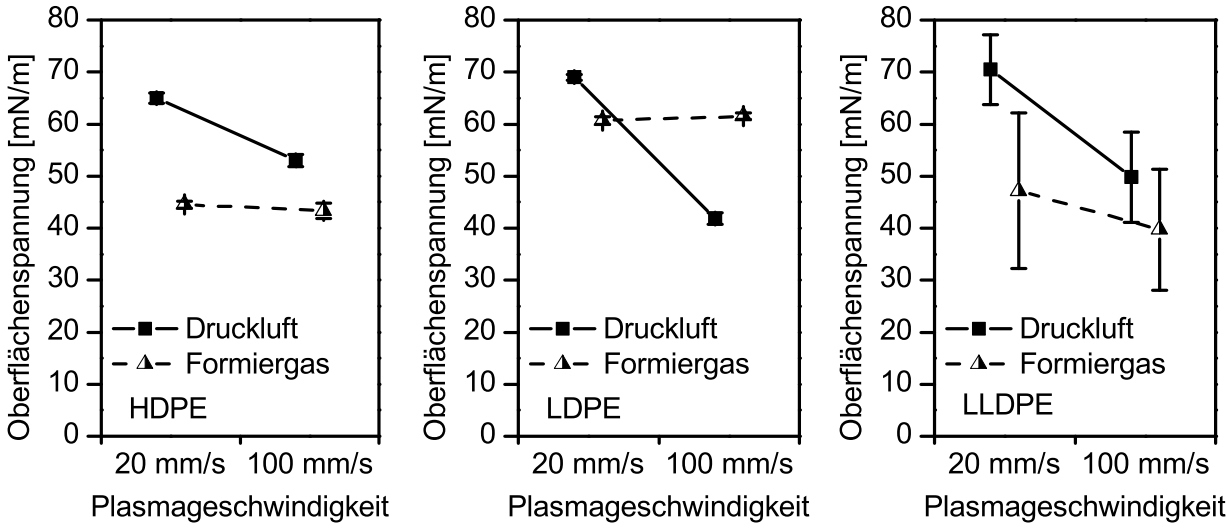


Bild 5.12: Oberflächenspannung σ_A von PE für versch. Plasmamedien (links: HDPE, mitte: LDPE, rechts: LLDPE)

Dies korreliert gut mit der Verbundhaftung. Die Aktivierung durch Formiergas liefert zwar absolut gesehen geringere Werte, bestätigt aber die Tendenz der nicht verschlechternden Verbundhaftungen durch keine oder geringe Abnahmen der Oberflächenspannung bei Erhöhung der Behandlungsgeschwindigkeit. Die hohe Standardabweichung bei der Oberflächenspannung für LLDPE zeigt sich auch in der Standardabweichung der Verbundfestigkeit der LLDPE/PA6 Verbunde mit Formiergas als Plasmamedium bei hohen Behandlungsgeschwindigkeiten. In Bild 5.13 sind die polaren Anteile der Oberflächenspannungen aufgetragen. Hier zeigt sich, dass die polaren Anteile der Oberflächenspannungen von Polyethylen nach Plasmabehandlung mit Formiergas sich ebenso verhalten wie die gesamte Oberflächenspannung.

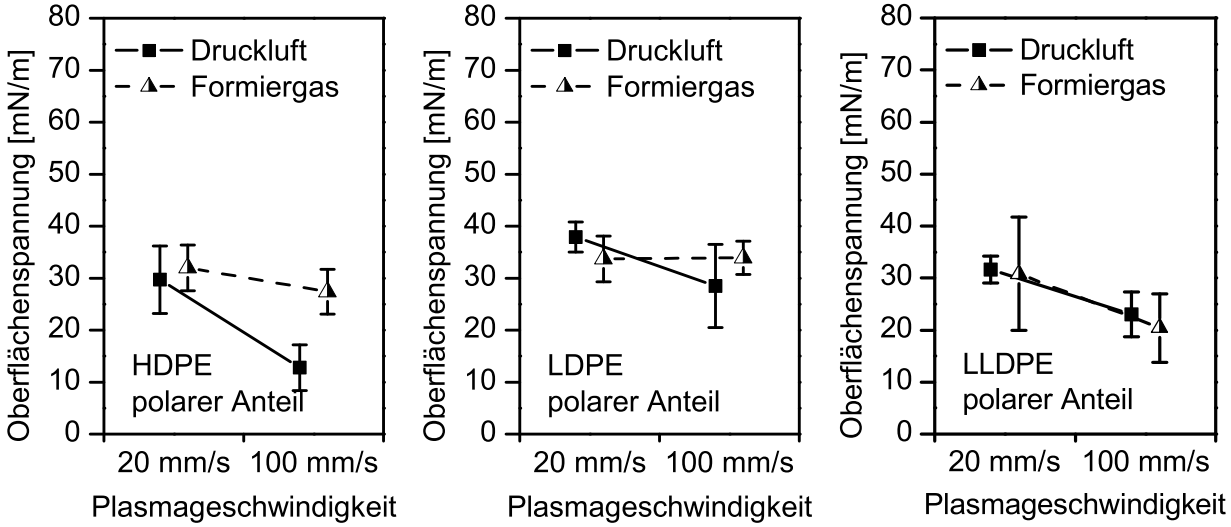


Bild 5.13: polare Anteile der Oberflächenspannung σ_A von PE für versch. Plasmamedien (links: HDPE, mitte: LDPE, rechts: LLDPE)

Die in Schmelze gemessene Oberflächenspannung σ_B von PA6 ist in Bild 5.14 aufgezeigt.

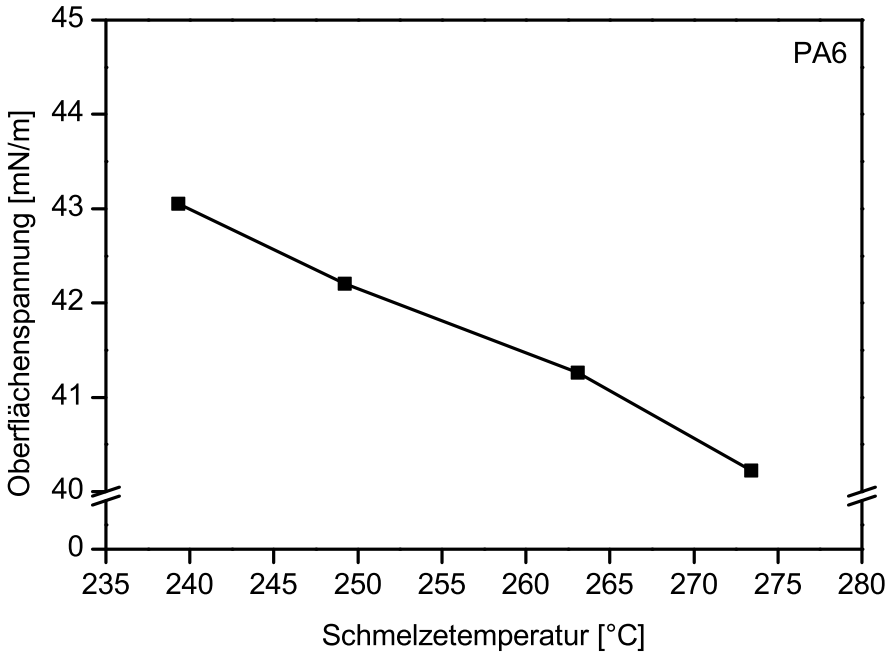


Bild 5.14: Oberflächenspannung σ_B von PA6 (schmelzeflüssig) bei verschiedenen. Temperaturen

Mit zunehmender Temperatur sinkt die Oberflächenspannung von PA6. Unabhängig davon, liegen die Oberflächenspannungen σ_A der Polyethylene generell höher als die

von PA6 (σ_B). Das ermöglicht für alle durchgeführten Versuche einen ausreichenden Spreitungsdruck p_{sp} und damit eine ausreichende Benetzung (vgl. Formel (2)). Eine Annäherung der Oberflächenspannung von PE an die von PA6 verschlechtert die Benetzung und kann somit zu einer schlechteren Kontaktierung der Oberflächen in der Grenzschicht führen. Weiterhin ist damit ein Absinken der Adhäsionsarbeit W_{ad} (vgl. Formel (3)) und damit auch die Verschlechterung der Verbundfestigkeit verbunden.

Die Untersuchung der Veränderung der Oberflächenrauheit der Polyethylene nach der Oberflächenmodifikation durch Plasma zeigt ein uneinheitliches Bild (vgl. Bild 5.15).

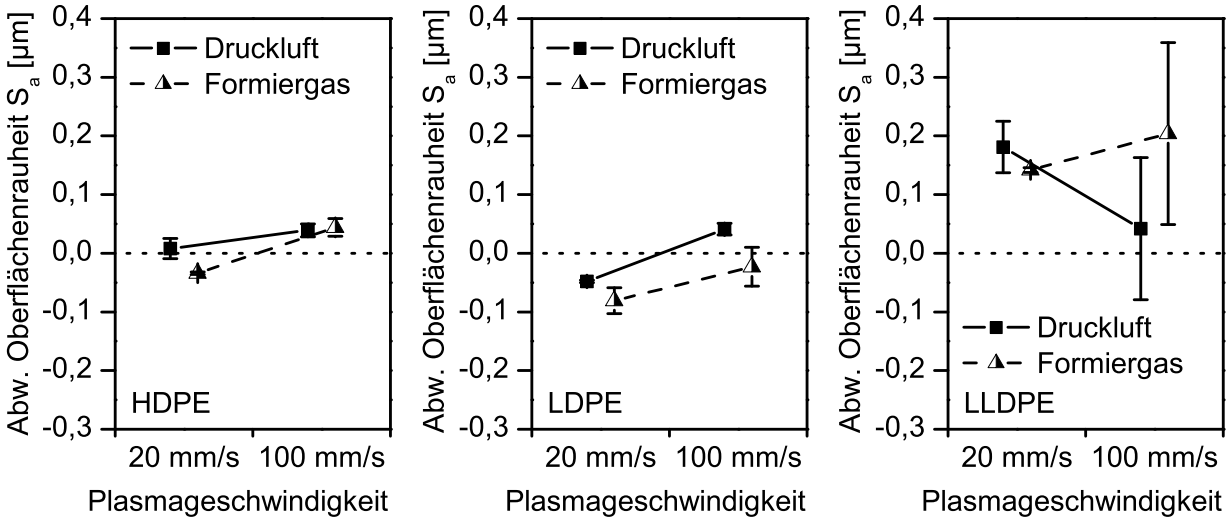


Bild 5.15: Abweichung der flächigen, mittleren, quadratischen Oberflächenrauheit S_a (Weißlichtinterferometer) der Polyethylene nach Plasmabehandlung für versch. Plasmamedien (links: HDPE, mitte: LDPE, rechts: LLDPE)

Für HDPE und LDPE zeigt die Plasmabehandlung mit hoher Intensität (geringe Behandlungsgeschwindigkeit) eine Einebnung der Oberfläche. Dies zeigen auch Rauheitsmessungen mittels AFM (vgl. Bild 5.16, exemplarisch HDPE). Besonders deutlich ist die Einebnung bei Behandlung mit Formiergas und v_{Plasma} = 20 mm/s zu erkennen. Dagegen führt die Behandlung mit geringer Intensität zu einer Aufrauung der Oberfläche. Die Entwicklung der Oberflächenrauheit von LLDPE ist durch die hohe Standardabweichung für die Behandlung mit niedriger Intensität nicht sehr aussagekräftig.

Die gute Aktivierbarkeit des Polyethylens ist durch die Oberflächenspannungsmessung bestätigt worden. Der Abfall der Verbundfestigkeiten durch die Geschwindigkeitsvergrößerung bei Druckluft als Plasmamedium ist mit der Abnahme der Oberflä-

chenspannungen und den polaren Anteilen der Oberflächenspannung für die Verbunde HDPE bzw. LDPE mit PA6 korrelierbar. Die große Standardabweichung bei den Ergebnissen der Oberflächenspannungen für LLDPE lassen diesen Schluss nicht direkt zu, legen ihn aber auf Grund der Steigung der Verringerung der Oberflächenspannung zumindest nahe.

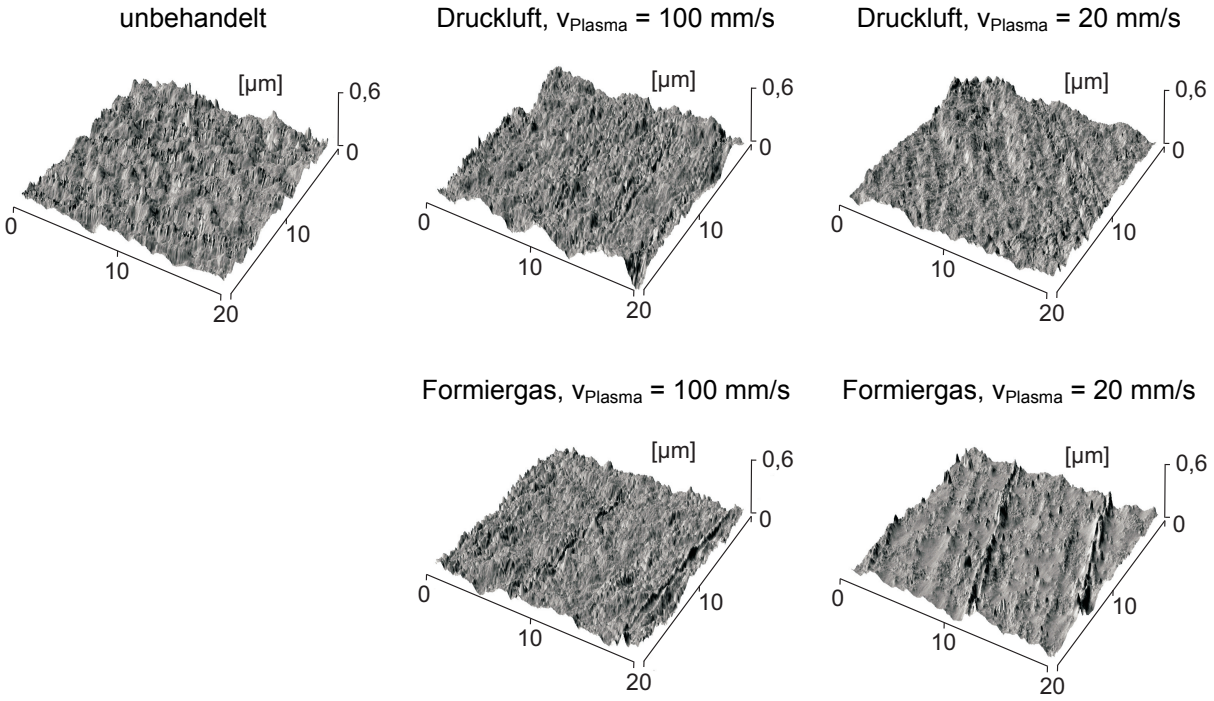


Bild 5.16: mittlere Oberflächenrauheit R_a (AFM) von HDPE nach Plasmabehandlung für versch. Plasmamedien und Behandlungsgeschwindigkeiten

Aus den Messungen lässt sich weiterhin erkennen, dass mit der Erhöhung der Oberflächenrauheit keine Steigerung der Verbundfestigkeit einhergeht.

Variation des Behandlungsabstands a_{Plasma}

Da sich in den vorhergehenden Versuchen gezeigt hat, dass die Behandlungsgeschwindigkeit einen geringeren Einfluss auf die Intensität der Oberflächenmodifikation und damit auf die Verbundfestigkeit hat, wurde gezielt der Behandlungsabstand variiert. Die Behandlungsgeschwindigkeit wurde konstant gehalten (v_{Plasma} = 20 mm/s).

Erste Versuche zeigen, dass bei einem Behandlungsabstand a_{Plasma} > 20 mm keine reproduzierbaren Verbundfestigkeiten für alle verwendeten Plasmamedien erzielbar sind. Bei diesem Abstand ist auf Grund der Reichweite des entstehenden Plasmas keine typische Verfärbung der Entladungen erkennbar.

Alle PE/PA6 Verbunde zeigen ab einem Behandlungsabstand von 12 mm, gleich welches Plasmamedium zum Einsatz kam, eine Verringerung der Verbundfestigkeiten (vgl. Bild 5.17).

Das Plasmamedium mit dem meisten Sauerstoffanteil (NO-Gemisch, 50 % Stickstoff und 50 % Sauerstoff) weist dabei den geringsten Abfall auf. Deutlich ist auch zu erkennen, dass ein ausgeprägter Sättigungseffekt entsteht (vgl. Bild 5.17). Bei Unterschreitung eines bestimmten Behandlungsabstands, für HDPE und LDPE sind es 8 mm, bei LLDPE liegt die Grenze bei 12 mm, kann eine Erhöhung der Verbundfestigkeit trotz der Zunahme der Intensität der Oberflächenmodifikation nicht festgestellt werden. Diese Grenze ist je nach Plasmamedium und behandelter Polyethylenoberfläche mehr oder weniger ausgeprägt.

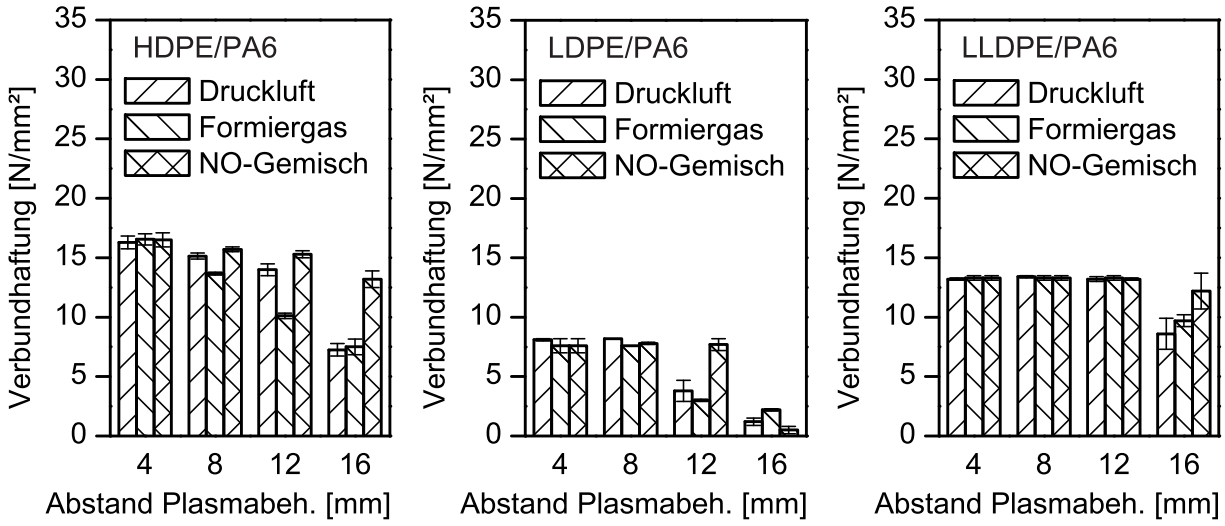


Bild 5.17: Verbundfestigkeit von oberflächenmodifizierten PE (erste Komponente) / PA6 (zweite Komponente) Verbunden für versch. Plasmamedien (links: HDPE/PA6, mitte: LDPE/PA6, rechts: LLDPE/PA6) Werkzeugtemperatur konst.= 40°C, v_{Plasma} = 20 mm/s

Untersuchungen der Bruchoberfläche zeigen deutlich, dass unter Verwendung von Formiergas sukzessive eine Verbesserung der Verbundhaftung mit der Intensivierung der Plasmabehandlung einhergeht (vgl. Bild 5.18). Die Bruchflächen von Verbunden, die mit einem Abstand von 4 mm hergestellt worden sind, zeigen eine deutlich bessere Verbundhaftung (vgl. Bild 5.18, oben) als weniger intensiv behandelte Proben (Bild 5.18, unten). Während bei einem Behandlungsabstand von 16 mm ein adhäsives Versagen in der Kontaktebene vorliegt, kann man bei 4 mm Abstand von einem Mischbruch (adhäsiv-kohäsiv-Versagen) sprechen, da deutlich sichtbar PE Frakturen an der PA Oberfläche anhaften.

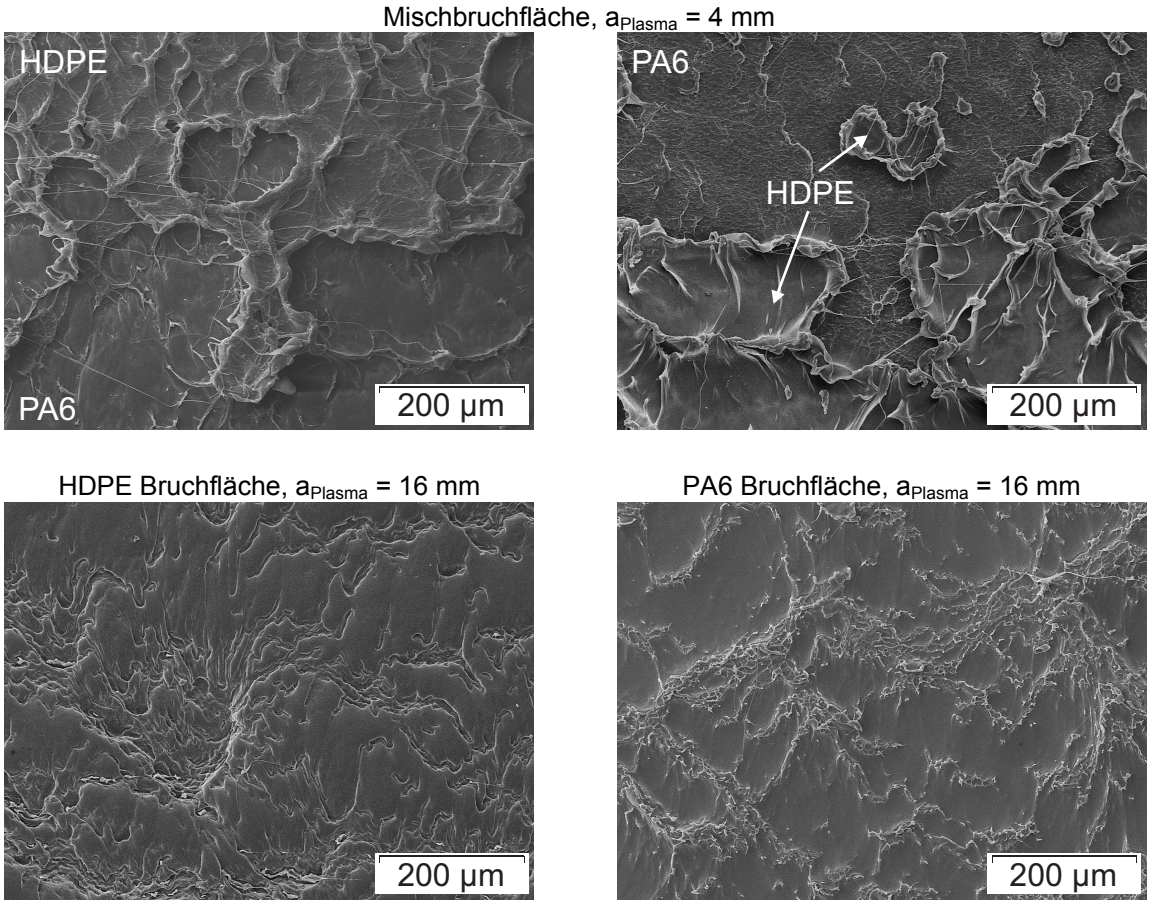


Bild 5.18: REM-Aufnahme von HDPE/PA6-Verbunden bei Variation des Behandlungsabstand a_{Plasma} (Formiergas, v_{Plasma} = 20 mm/s)

Ein Einfluss auf die Oberflächenspannung σ_A bei einem Behandlungsabstand a_{Plasma} von 20 mm ist nicht zu detektieren. Die Oberflächenspannungen bei diesem Abstand sind identisch mit unbehandelten Oberflächen. Dagegen steigt die Oberflächenspannung der behandelten Polyethylene mit zunehmender Intensität der Oberflächenmodifikation durch die Plasmabehandlung bei Abständen $a_{Plasma} \leq 16$ mm (vgl. Bild 5.19) an. Im Vergleich zu unbehandelten Proben steigt der Wert der Oberflächenspannung bei der am wenigsten intensiven Behandlung (a_{Plasma} = 16 mm) auf das Doppelte an. Wie aus vorhergegangenen Versuchen bekannt, wird dabei die Oberflächenspannung des benetzenden Partners (PA6) überschritten. Damit ist eine gute Benetzung bzw. Erhöhung der Adhäsionsarbeit gegeben. Für HDPE und LLDPE zeigt sich kein ausgeprägtes Plateau wie bei LDPE, und übersteigt bei HDPE und der intensivsten Behandlung sogar den möglichen Messbereich.

Bei HDPE und LDPE bildet sich allerdings zwischen 12 mm und 16 mm Behandlungsabstand eine deutliche Senkung der Oberflächenspannung aus. Dies korreliert mit dem Verhalten der Verbundfestigkeit, wo ebenso ein ausgeprägter Verlust an Verbundfestigkeit zu sehen ist.

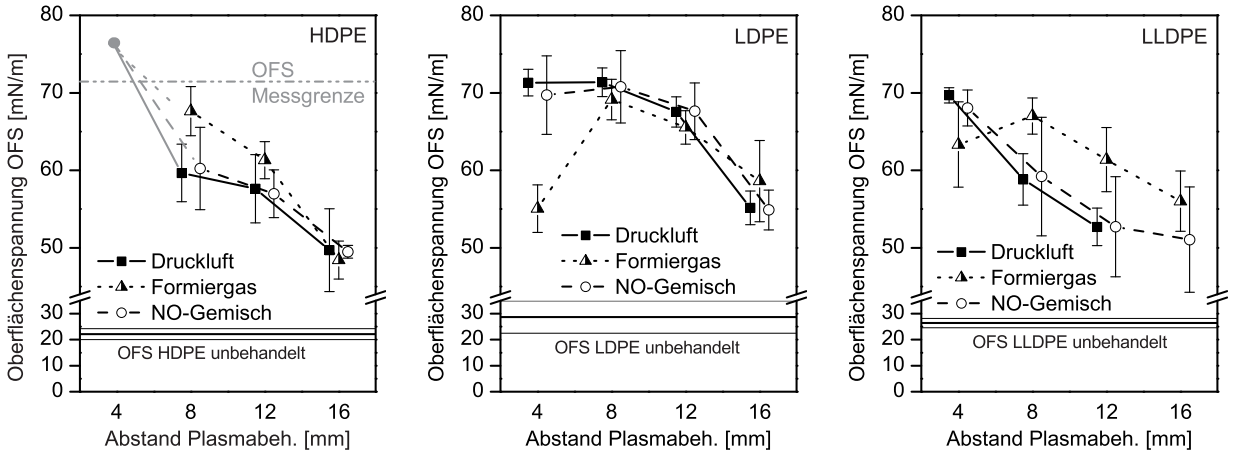


Bild 5.19: Oberflächenspannung σ_A von PE für versch. Plasmamedien in Abhängigkeit des Behandlungsabstands (links: HDPE, mitte: LDPE, rechts: LLDPE)

Ein deutliches Abweichen in der Oberflächenspannung zwischen den verschiedenen Plasmamedien ist lediglich bei LLDPE ausgebildet. Der Kurvenverlauf der Oberflächenspannungen für die mit Formiergas behandelten LLDPE-Oberflächen zeigt einen deutlicheren Anstieg als die Oberflächenspannung der beiden anderen Plasmamedien.

Die Untersuchung der polaren Anteile zeigt, dass schon bei geringem Abstand von a_{Plasma} = 16 mm ein deutlicher Anstieg im Vergleich zur unbehandelten Probe zu erreichen ist (vgl. Bild 5.20).

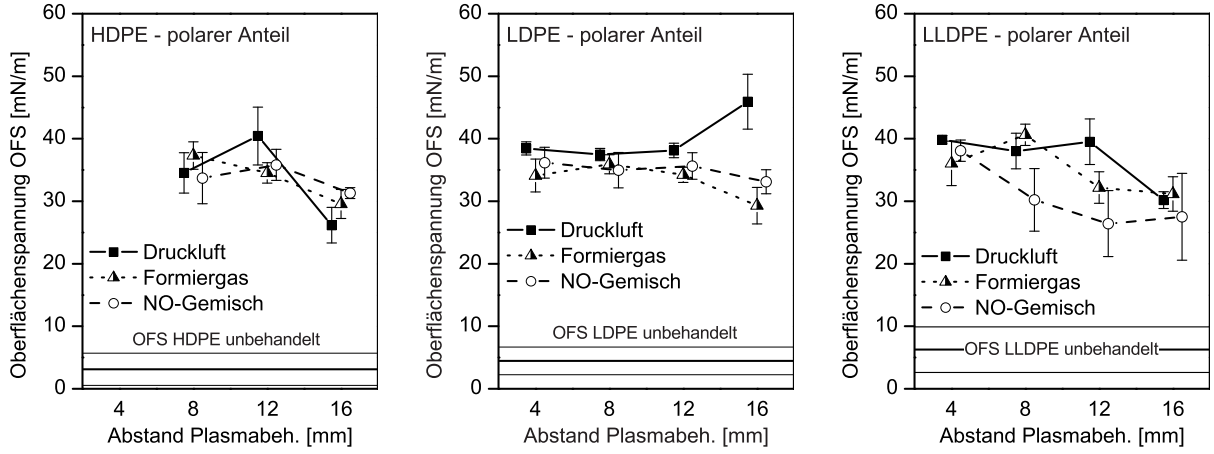


Bild 5.20: polare Anteile der Oberflächenspannung σ_A von PE für versch. Plasmamedien (links: HDPE, mitte: LDPE, rechts: LLDPE)

Die Behandlung mit einem Abstand von 20 mm ergibt dagegen die gleichen polaren Anteile der Oberflächenspannung wie unbehandelte Proben. Der starke Anstieg der polaren Anteile der Oberflächenspannung σ_A ist ein Hinweis auf die Ausbildung von polaren Gruppen an der Oberfläche, die eine Wechselwirkung zwischen dem originär inkompatiblen und unpolaren Polyethylen und dem von Haus aus polaren Polyamid ermöglichen. Der Abfall der Oberflächenspannungen zwischen 12 und 16 mm ist für das Plasmamedium Druckluft sehr gut zu erkennen. Dies korreliert mit der Verbundfestigkeit der vorhergegangenen Versuche.

Einfluss der Umgebungsatmosphäre

Um die Haftungsmechanismen zwischen den originär inkompatiblen Materialien aufzuklären, wurde weiterhin der Einfluss der umgebenden Atmosphäre auf die Oberflächenmodifikation, speziell auf die Einbringung von reaktiven oder polaren Gruppen in die Oberfläche, untersucht. Dabei wurden die Spritzgießprozessparameter konstant gehalten und die Plasmabehandlung in Inertgasatmosphäre, hier Stickstoff, durchgeführt. Die Plasmabehandlung fand in einer eingehausten externen Plasmavorbehandlungsstation statt. Danach wurde entweder der Kontaktwinkel zur Bestimmung der Oberflächenspannung untersucht oder der Vorspritzling in das Versuchswerkzeug transferiert und mit PA6 überspritzt. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Zeit zwischen Oberflächenmodifikation und Messung bzw. Verarbeitung so klein wie möglich gehalten wurde.

Bei den gemessenen Verbundhaftungen gab es keine Abweichung im Vergleich zu den unter normaler Umgebungsluftatmosphäre hergestellten Proben.

Wie in Bild 5.21 dargestellt, ändert sich die Oberflächenspannung σ_A kaum unter Einfluss der Inertgasatmosphäre. Wie schon bekannt, reagiert das LLDPE am sensitivsten der behandelten Kunststoffe und weist einen geringen Anstieg der Oberflächenspannung bei der Behandlung mit Druckluft bzw. NO-Gemisch als Plasmamedium auf.

Betrachtet man sich die polaren Anteile der Oberflächenspannungen (vgl. Bild 5.22), so lässt sich unabhängig vom Plasmamedium ein Anstieg der polaren Anteile für die Behandlung unter Inertatmosphäre erkennen. Das steigende O/C-Verhältnis (vgl. Bild 5.23) und die Detektierung von sauerstoffhaltigen Gruppen (vgl. Bild 5.24) zeigt, dass nur die Einbringung von Sauerstoff für den Anstieg der polaren Anteile in der Oberfläche verantwortlich sein kann. Interessant ist jedoch, dass trotz der völligen Abwesenheit von Sauerstoff bei der Plasmabehandlung mit Formiergas als Plasmamedium unter Stickstoffatmosphäre die polaren Anteile der Oberflächenspannung zunehmen (vgl. Bild 5.22).

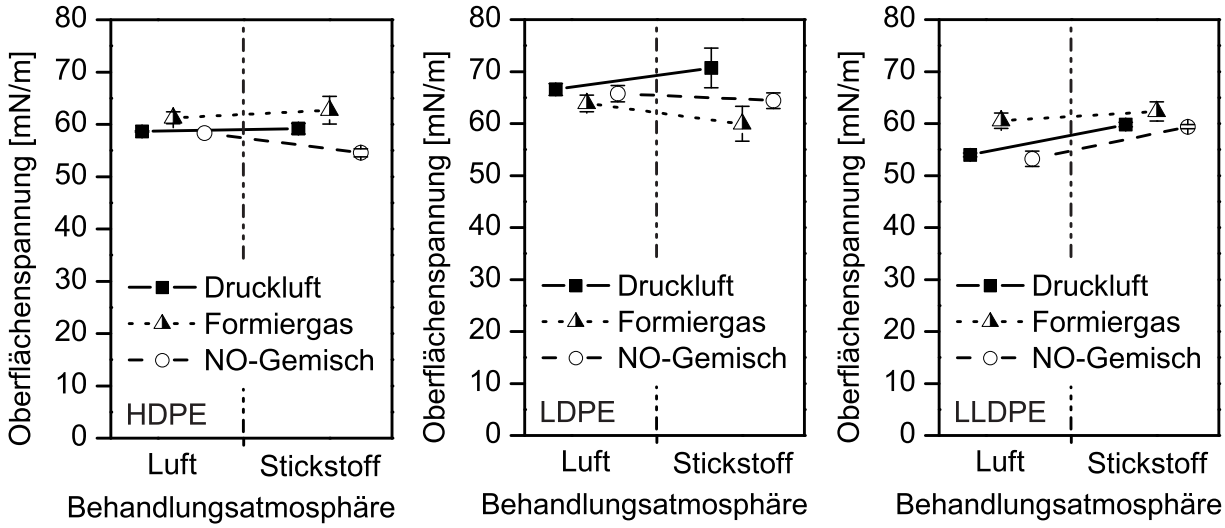


Bild 5.21: Oberflächenspannung σ_A von PE für versch. Plasmamedien in Abhängigkeit der Behandlungsatmosphäre bei Behandlungsabstand a_{Plasma} = 8 mm (links: HDPE, mitte: LDPE, rechts: LLDPE)

Auch die Behandlung mit sauerstoffreichem Plasmamedium (NO-Gemisch) führt zu keiner wesentlichen Veränderung der polaren Anteile der Oberflächenspannung bzw. des O/C-Verhältnisses.

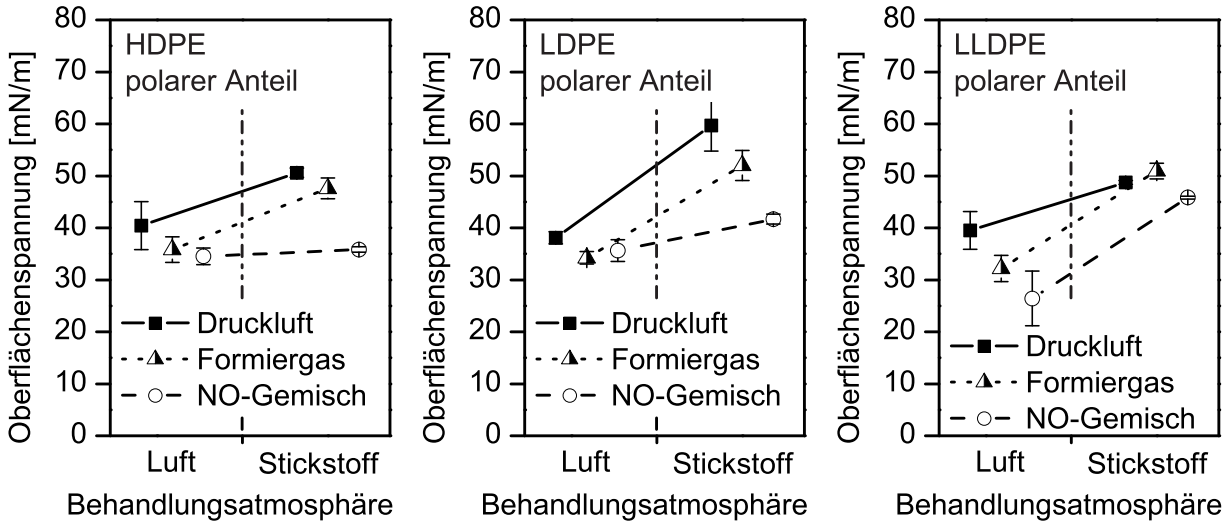


Bild 5.22: polare Anteile der Oberflächenspannung σ_A von PE für versch. Plasmamedien in Abhängigkeit der Behandlungsatmosphäre bei Behandlungsabstand a_{Plasma} = 8 mm (links: HDPE, mitte: LDPE, rechts: LLDPE)

Durch die Flutung der Polyethylenprobe mit Stickstoff über 24 Stunden kann eine Migration des Sauerstoffs aus dem PE und die Niederschlagung an der Oberfläche des PE ausgeschlossen werden. Trotzdem zeigt die Probe keinen Unterschied im

O/C-Verhältnis zur normalen Probe (vgl. Bild 5.23). Die O/C-Verhältnisse für NO-Gemisch liegen zwischen 0,27 und 0,32, was bedeutet, dass 27 % bzw. 32 % der C-Atome mit sauerstoffhaltigen Gruppen abgesättigt sind. Obwohl Formiergas überhaupt kein Sauerstoff beinhaltet, scheint es die Oberfläche am besten zu aktivieren, so dass O/C-Verhältnisse von 0,35 bis 0,42 entstehen.

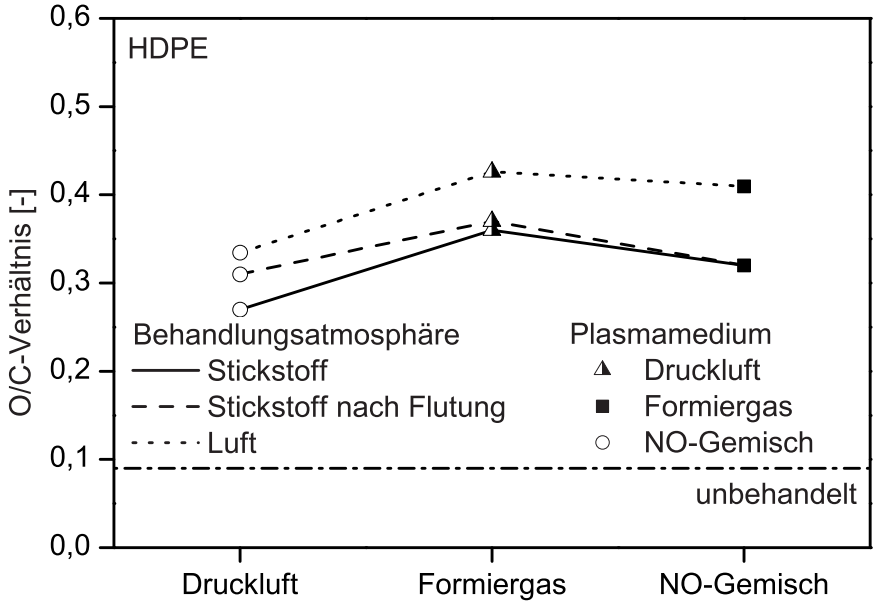


Bild 5.23: Sauerstoff zu Kohlenstoff Verhältnis (O/C-Verhältnis) von Polyethylen für verschiedenen Plasmamedien bei unterschiedlichen Behandlungsatmosphären, a_{Plasma} = 8 mm (ESCA-Messung)

Die Anreicherung von Sauerstoff oder Sauerstoff beinhaltenden Gruppen kann also nur durch die Umgebungsluft während des Transportes zur Oberflächenspannungsmessung bzw. zur Spritzgießmaschine erfolgen, da sonst kein Kontakt zu Sauerstoff stattfindet.

Wie man in Bild 5.24 sieht, werden durch die Plasmabehandlung reaktive und polare Carbonyl- bzw. Carboxylgruppen in die Oberfläche des Polyethylens eingebracht, die Wasserstoffbrückenbindungen zu den Stickstoff- bzw. Sauerstoffatomen des PA ausbilden können. Jedoch zeigen die Behandlungen unter verschiedener Atmosphäre kaum eine Auswirkung auf die Zusammensetzung der Oberfläche.

Das Ergebnis der Behandlung unter Inertatmosphäre zeigt, dass durch alle Gase eine Aktivierung unabhängig von der Zusammensetzung erfolgt. Dies spiegelt sich auch in den kaum variierenden Verbundfestigkeiten in Abhängigkeit des Plasmamediums wider.

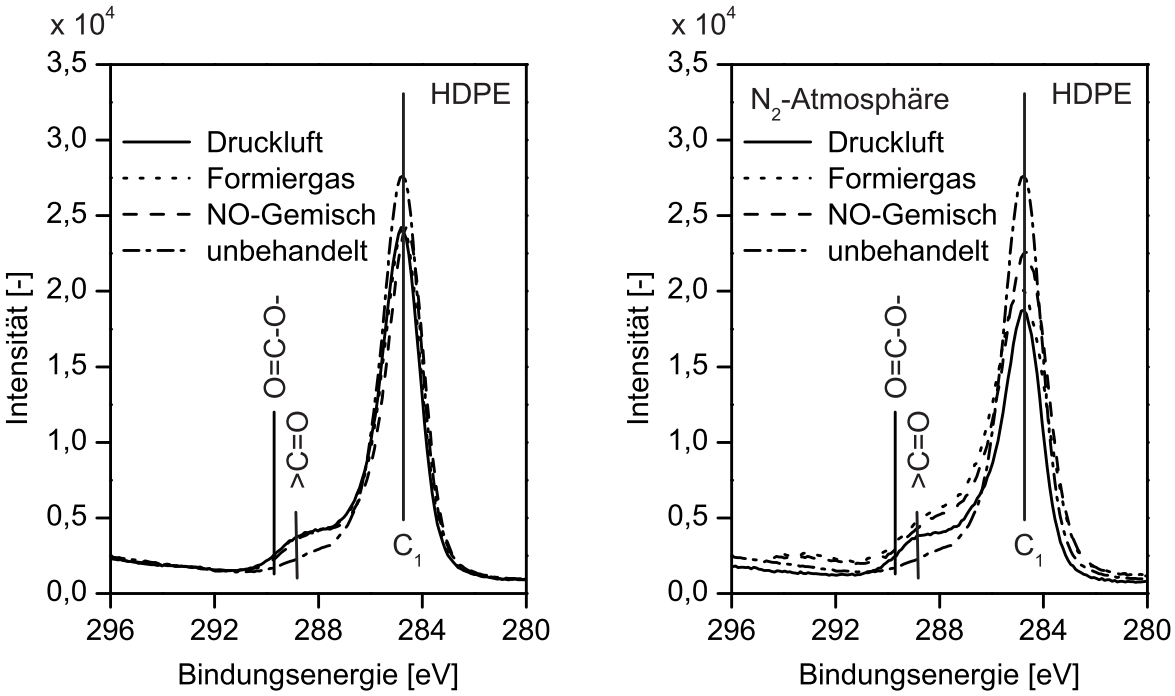


Bild 5.24: ESCA-Messung von HDPE ohne und mit Plasmabehandlung unter normaler Atmosphäre (links) und Stickstoffatmosphäre (rechts) (a_{Plasma} = 8 mm, v_{Plasma} = 20 mm/s)

Einfluss der Plasmatemperatur

Um den Einfluss der Erwärmung der ersten Komponente zu untersuchen, wurde die Temperatur des Plasmas in Abhängigkeit des Abstandes aufgezeichnet (Bild 5.25).

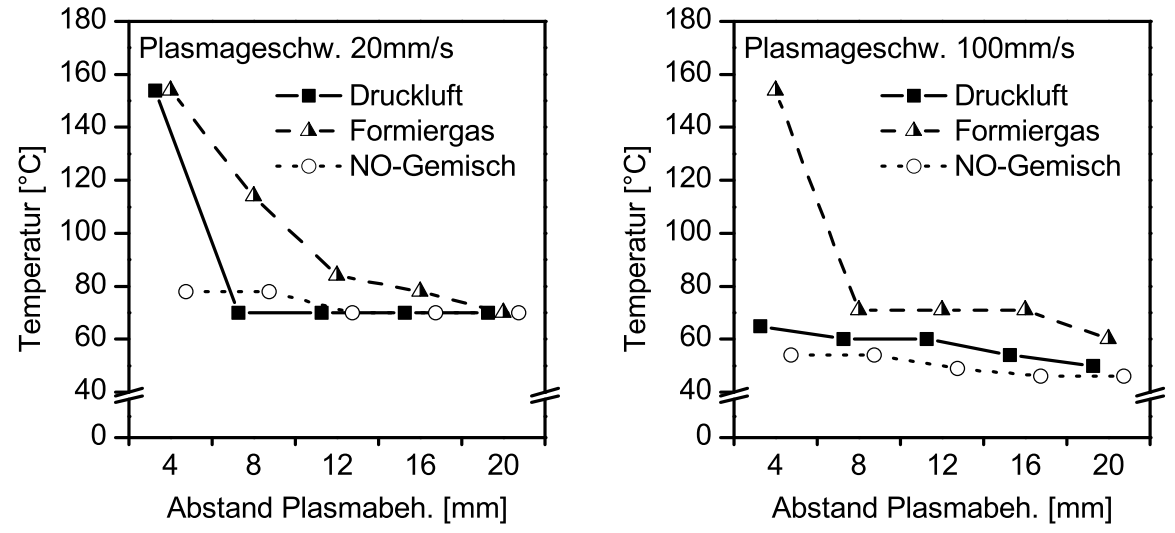


Bild 5.25: Temperaturmessung von verschiedenen Plasmamedien unter Variation des Behandlungsabstands a_{Plasma} (links: v_{Plasma} = 20 mm/s, rechts: v_{Plasma} = 100 mm/s)

Im Anschluss wurde ein Heißluftfön anstatt der Plasmaeinheit an den Roboter montiert. Mit diesem wurden die ermittelten Temperaturen im Spritzgießversuche nachgestellt, so dass die Oberflächenmodifikation lediglich durch die Temperatur und nicht durch das Plasma erzeugt wird.

Durch die Temperaturvorbehandlung ohne Plasma konnte allerdings kein Verbund zwischen den Polyethylenen und Polyamid erzeugt werden. Somit kann der Einfluss der Temperatur des Plasmamediums auf die Verbundbildung zwischen inkompatiblen Kombinationen ausgeschlossen werden.

Wie aus Bild 5.25 zu erkennen ist, entwickelt Formiergas die höchste und das NO-Gemisch die niedrigste Temperatur. Die Temperatur als Zeichen des Energiegehalts des Plasmamediums korreliert hier mit der Einbringung von reaktiven bzw. polaren Gruppen (vgl. Bild 5.23) und erklärt damit auch die gute Aktivierung der Oberfläche durch das Formiergas, obwohl keine Sauerstoffanteile im Formiergas enthalten sind.

Bild 5.26 zeigt die erste Aufheizkurve von HDPE Dünnschnitten, die aus einer plasmabehandelten Oberfläche entnommen wurden.

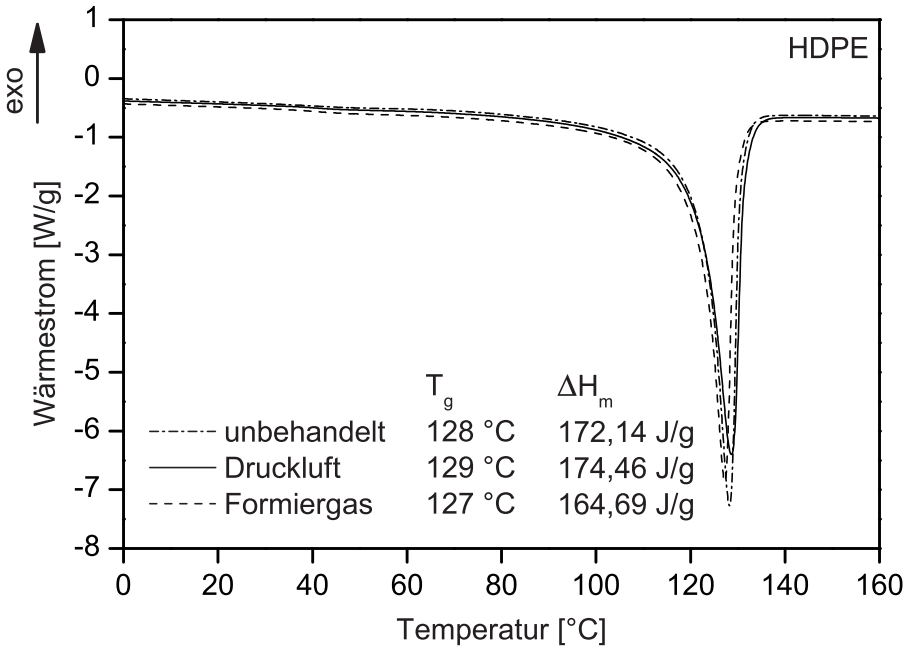


Bild 5.26: DSC-Kurven für HDPE nach Behandlung mit versch. Plasmamedien (v_{Plasma} = 100 mm/s, a_{Plasma} = 4 mm)

Die Schmelzenthalpie ΔH_m der mit Druckluft behandelten Probe zeigt keinen signifikanten Unterschied zur unbehandelten Probe. Die mit Formiergas behandelte Probe

weist mit 164,69 J/g eine kleinere Schmelzenthalpie auf als die unbehandelte mit 172,14 J/g. Durch die Plasmabehandlung mit Formiergas wird die Probenoberfläche ca. eine Sekunde lang einer Temperatur von ca. 150°C ausgesetzt. Die Schmelztemperatur des HDPE liegt unter diesem Temperaturbereich. Es ist daher möglich, dass die Oberfläche des Probekörpers bei der Plasmabehandlung aufgeschmolzen wird. Nach der sehr kurzen Einwirkungszeit des Plasmastrahls wird die Oberfläche der Umgebungsluft ausgesetzt und erstarrt bei Raumtemperatur. Dies geschieht so schnell, dass der Kunststoff eine amorphe Struktur erhält und nicht kristallisiert. Die kleinere Schmelzenthalpie der behandelten Probe zeigt, dass die amorphen Bereiche einen größeren Anteil annehmen als die bei der unbehandelten Probe.

DSC-Analysen von getemperten, unbehandelten Dünnschnitten (vgl. Bild 5.27) bestätigen diese Erklärung.

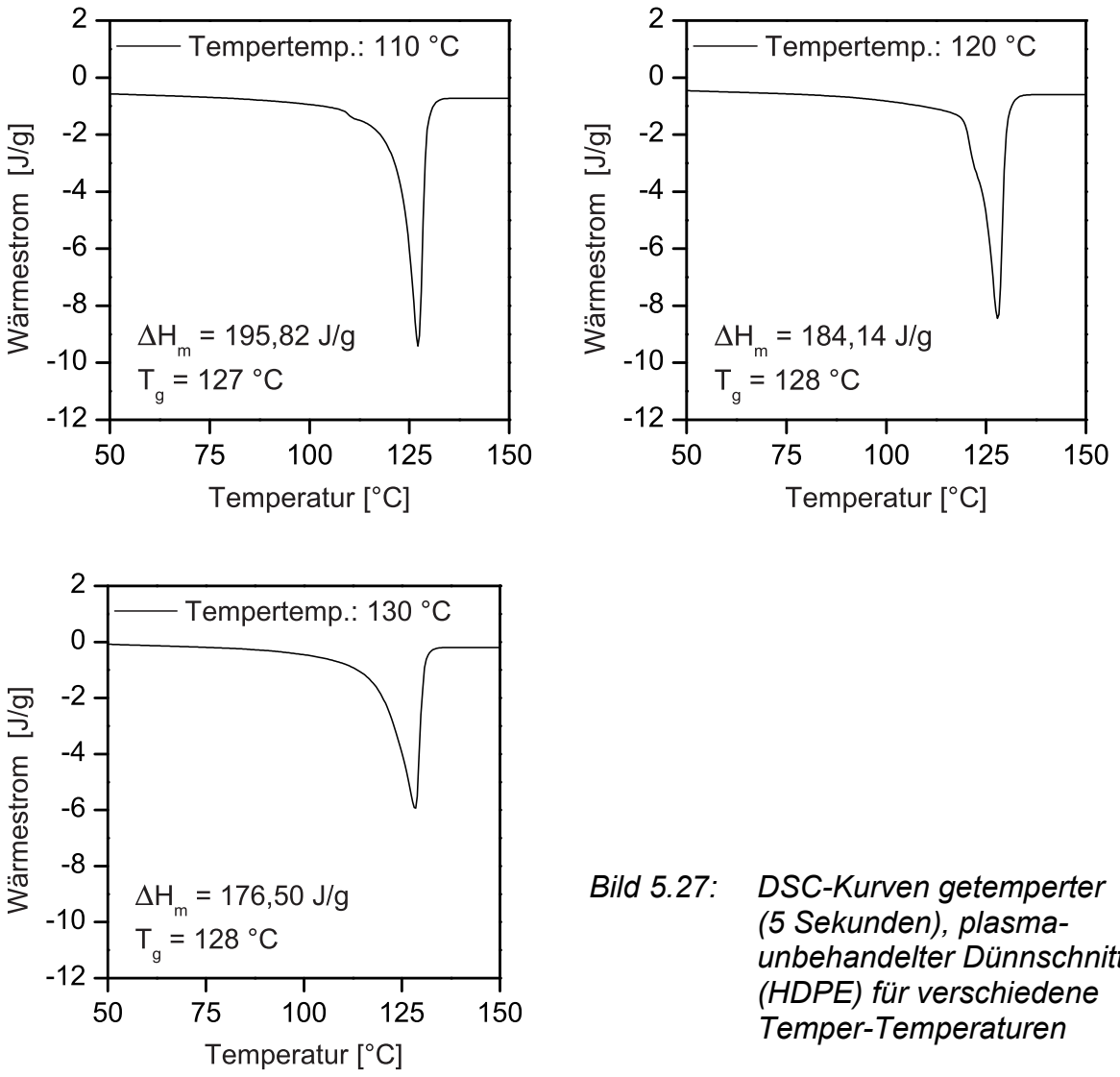


Bild 5.27: DSC-Kurven getemperter (5 Sekunden), plasmaunbehandelter Dünnschnitte (HDPE) für verschiedene Temper-Temperaturen

Diese wurden 5 Sekunden lang Temperaturen von 110°C, 120°C, und 135°C ausgesetzt. Diejenigen unterhalb 130°C zeigen in der DSC-Analyse eine Temperschulter und sehr hohe Schmelzenthalpien ΔH_m von über 180 J/g. Durch das Tempern kristallisieren amorphe Bereiche und bilden kleine, instabile Kristalle, die unterhalb der Schmelztemperatur des Basismaterials wieder aufschmelzen. Dies erklärt die Temperschulter und die hohen Schmelzenthalpien. Die mit 130°C getemperte Probe zeigt keine Temperschulter und eine Schmelzenthalpie ΔH_m von 176,5 J/g. Dies ist nur durch ein Aufschmelzen und amorphes Erstarren des HDPE zu erklären.

Durch die Plasmabehandlung bei einem Behandlungsabstand a_{Plasma} = 8 mm mit Druckluft entstehen auf der Oberfläche von HDPE lamellare Strukturen, die mit zunehmender Intensität der Plasmabehandlung deutlicher hervortreten (vgl. Bild 5.28, links). Die Oberflächenmodifikation durch Formiergas bei demselben Abstand erzeugt keine Strukturen die bei dieser Vergrößerung erkennbar sind.

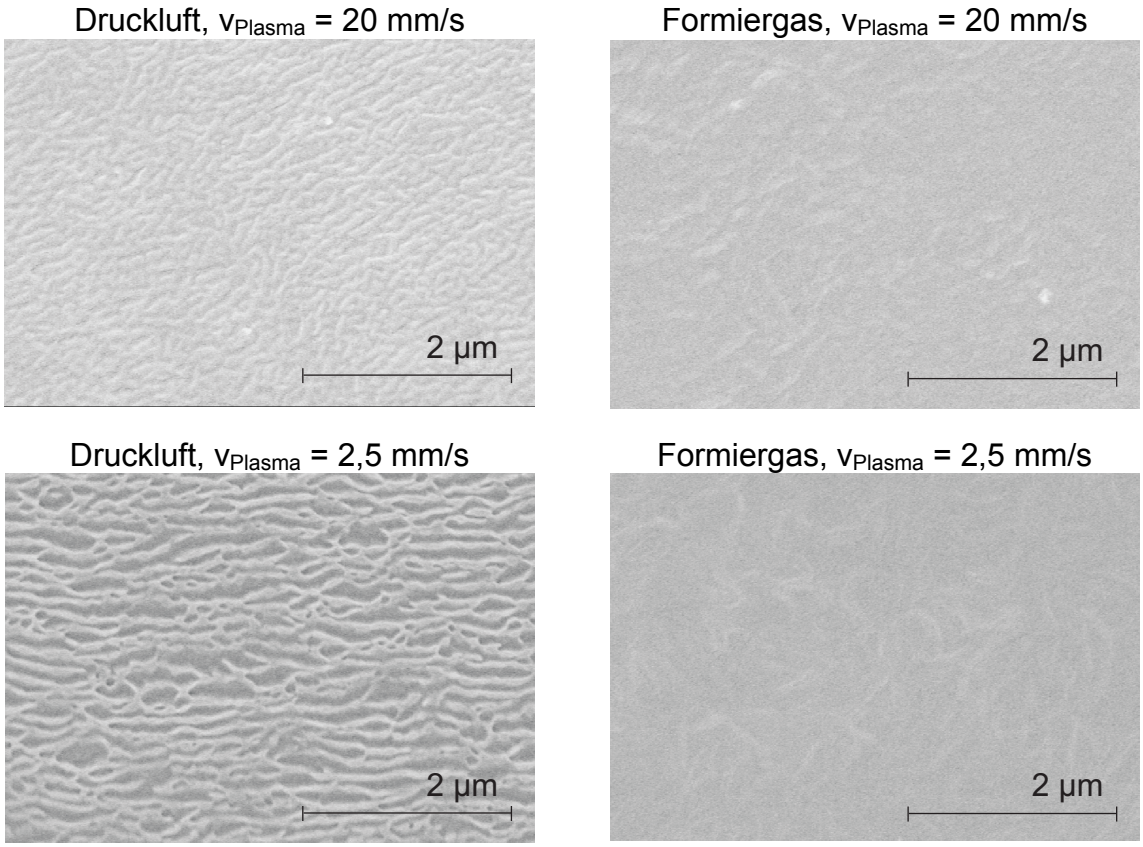


Bild 5.28: FT-SEM Aufnahmen von HDPE nach Plasmabehandlung

Mikroskopische Vergleichsuntersuchungen an einem PA6 zeigen, dass durch die Plasmabehandlung Sphärolithe freigelegt werden (vgl. Bild 5.29). Druckluftplasma ätzt die amorphen Bereiche bis die sternförmig angeordneten Lamellen der Sphärolithe freiliegen (vgl. Bild 5.29, links).

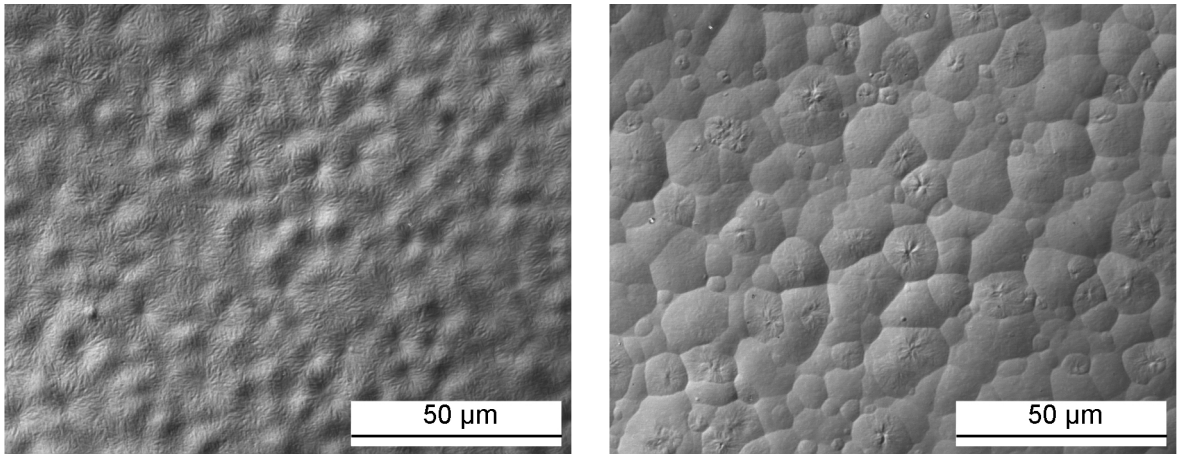


Bild 5.29: REM Aufnahmen von HDPE nach Plasmabehandlung
v_{Plasma} = 2,5 mm/s, a_{Plasma} = 8 mm (links: Druckluft, rechts: Formiergas)

Dagegen ätzt Formiergasplasma besonders stark an den Sphärolithgrenzen, wo der hohe Anteil amorphen Materials zu einer geringeren Resistenz gegenüber der Ätzung führt (vgl. Bild 5.29, rechts). Die Sphärolithe erhalten eine tropfenartige Form und grenzen sich zellenartig voneinander ab. Die Oberfläche der Sphärolithe ist glatt. Dies ist die Folge der thermischen Einwirkung des Formiergasplasmas (ca. 130 °C) und der wesentliche Unterschied zum Druckluftplasma (ca. 60 °C). Auch bei einigen, in den AFM-Untersuchungen der PE-Proben gewonnenen, Oberflächenprofilen erkennt man globulare Strukturen. Die mikroskopischen Vergleichsuntersuchungen bestätigen, dass es sich hierbei um Sphärolithe handelt.

6 Bewertung der Versuchsergebnisse

6.1 Bedeutung der Temperatur

Das Kompatibilitätsprinzip beschreibt durch die Messungen der Temperatur in der Kontaktzone mittels IR-Kamera den Zusammenhang zwischen Temperatur, Eindringtiefe der Temperatur und der Verbundfestigkeit.

Die durchgeführten Untersuchungen zur Temperaturentwicklung zeigen, dass für kompatible oder mäßig kompatible Kunststoffkombinationen durch eine richtige Temperaturführung eine Verbesserung der Verbundhaftung möglich ist. Wie nachgewiesen werden konnte, ist die Eindringtiefe der Temperatur sowie die Höhe der Temperatur entscheidend für die Verbundhaftung (vgl. Bild 6.1). Mit zunehmender Tiefe der durch die zweite Komponente erwärmten Zone der ersten Komponente und Höhe der Temperatur in dieser Zone geht eine Zunahme der Verbundfestigkeit einher. Dies gilt für die untersuchten gleichartigen Materialien (PA6, PA66GF25, PA6GF25) in stärkerem Maß als für die Kombination unterschiedlicher Materialien (PA6, TPU).

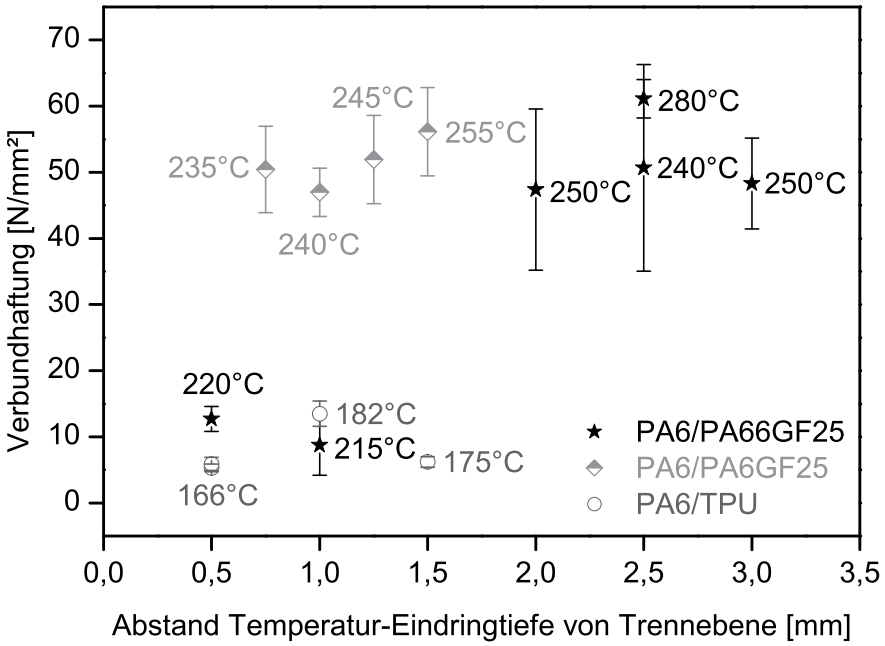


Bild 6.1: Verbundfestigkeit in Abhängigkeit der gemessenen Eindringtiefe und dort detektierter Temperatur für verschiedene Kombinationen

Die Erklärung der Verbundbildung durch die Diffusionstheorie besagt, dass eine ausreichend molekulare Bewegung in der Verbundzone erforderlich ist, um die Interdiffusion zu ermöglichen. Die Temperatur in der Kontaktzone muss zumindest die Glastemperatur T_g des Vorspritzlings (PA6) überschreiten. Durch die Messung mittels IR-Kamera kann nachgewiesen werden, dass T_g überschritten wird. Darüber hinaus zeigen die Messungen auch die Erwärmung der ersten Komponente bis zu einem Abstand von 3 mm, bezogen auf die Kontaktfläche/Phasengrenzfläche sowie die Ausbildung einer Verbundzone. In dieser Verbundzone herrscht auf Grund der Temperaturausprägung eine ausreichende Beweglichkeit der Moleküle beider Komponenten, was zu einer Verbundbildung führen kann.

Insbesondere ist es sinnvoll, eine Komponente, die bei höheren Temperaturen verarbeitet werden kann, auf eine Komponente zu spritzen, die bei niedrigeren Temperaturen verarbeitet wird. In den Untersuchungen haben sich damit sehr gute Verbundfestigkeiten für die Kombination PA6/PA66GF25 erzielen lassen. Durch geschickte Temperaturführung ist es auch möglich, zwei Materialien zu verbinden, deren Verarbeitungstemperaturen sich umgekehrt verhalten (PA6/TPU). Dies ist vor allem auf Grund der geringer beeinflussten Formstabilität der ersten Komponente vorteilhaft.

Die Verbindung von inkompatiblen Kunststoffen kann dagegen nicht allein durch die Steuerung der Temperatur in der Kontaktzone erfolgen.

Als maßgebliche Prozessparameter werden Einspritzgeschwindigkeit sowie Massetemperatur identifiziert. Die Massetemperatur stellt die Grundtemperatur bereit. Die Einspritzgeschwindigkeit kann die Schmelze zum einen schneller an die Kontaktzone heranführen und ermöglicht dadurch einen geringeren Temperaturverlust, und zum anderen wird durch die mit zunehmender Einspritzgeschwindigkeit erhöhte Friktion zusätzlich Wärme (Schererwärmung) in die Schmelze eingebracht.

6.2 Bedeutung der Oberflächenmodifikation

Das Kompatibilitätsprinzip beschreibt den Zusammenhang zwischen der Oberfläche der anzuspritzenden Komponente in all ihren Ausprägungen und der Verbundfestigkeit der Materialkombination.

6.2.1 Kompatible Kombinationen

Durch die Oberflächenmodifikation mittels Plasma wird eine Steigerung der Verbundfestigkeit für kompatible Materialien erwirkt. Darüber hinaus erreicht man durch den

Einsatz der Oberflächenmodifikation eine gewisse Unabhängigkeit von den Prozessparametern. Das Prozessfenster für die Verarbeitung, das gerade im Hinblick auf die Temperaturführung relativ klein ist, kann durch die Oberflächenmodifikation vergrößert werden.

Durch die Behandlung mit Formiergas und Druckluftplasma bei Standardparametern (v_{Plasma} = 20 mm/s, a_{Plasma} = 8 mm) zeigt sich ein geringer Einfluss der Einspritzgeschwindigkeit, die durch die Schererwärmung Energie einbringt, auf die Verbundfestigkeit. Selbst bei langsamen Einspritzgeschwindigkeiten können nahezu identische Verbundfestigkeiten erzielt werden wie bei hohen Einspritzgeschwindigkeiten. Weiterhin ist eine Unabhängigkeit von der Massetemperatur erkennbar. Allgemein kann für die Verbundfestigkeit eine gewisse Unabhängigkeit von den eingestellten Prozessparametern erreicht werden.

Die Erwärmung der Kontaktoberfläche von PA6 bei den untersuchten kompatiblen Kombinationen durch das Plasma (v_{Plasma} = 20 mm/s, a_{Plasma} = 8 mm) ist gering und liegt nur unwesentlich höher als die Glasübergangstemperatur T_g von PA6. Ein zusätzlicher Einfluss der Erwärmung durch die Plasmabehandlung auf die Verbundhaftung kann daher ausgeschlossen werden. Wahrscheinlicher ist, dass durch die Oberflächenmodifikation eine bessere Benetzung durch die zweite Komponente und damit ein Kontakt über eine größere Fläche möglich ist.

6.2.2 Inkompatible Kombinationen

Durch die Oberflächenmodifikation können sehr hohe Verbundfestigkeiten bei originär inkompatiblen Kombinationen erzeugt werden. Eine Abhängigkeit der Verbundfestigkeit zur Materialkombination Polyamid 6 oder Polyamid 66 kann nicht festgestellt werden. Die Verbundfestigkeiten erreichen 70 % bis 90 % der Grundmaterialfestigkeiten der Polyethylentypen. Eine geschäftete bzw. schräge Kontaktgeometrie kann die Verbundfestigkeit dabei noch einmal steigern (vgl. Bild 6.2). Bei der Verbindung LLDPE/PA6 kann es sogar zum kohäsiven Versagen im Polyethylen (Einschnürung) kommen.

Auf Grund der geringen thermodynamischen Verträglichkeit bzw. schlechten Mischbarkeit von PE und PA6 wird von einem nur geringen Beitrag der Interdiffusion zur Verbundfestigkeit ausgegangen.

Prozessparameter

Die Verbundfestigkeit der oberflächenmodifizierten Kombinationen weisen eine große Unabhängigkeit von den Prozessparametern auf. Die Variation von Nachdruck

und Massetemperatur haben keinen signifikanten Einfluss auf die Verbundfestigkeit. Wie schon bei den kompatiblen Verbunden ermöglicht die Plasmabehandlung ein großes Prozessfenster zur Verarbeitung. Die geringen Standardabweichungen deuten zudem auf einen sehr stabilen Prozess hin. Weiterhin hat sich gezeigt, dass der Ort der Probenentnahme keine Rolle spielt. Kombinationen, die am Rand der Probenplatte entnommen worden sind, zeigen gleiche Verbundfestigkeiten wie die in der Mitte entnommenen Proben.

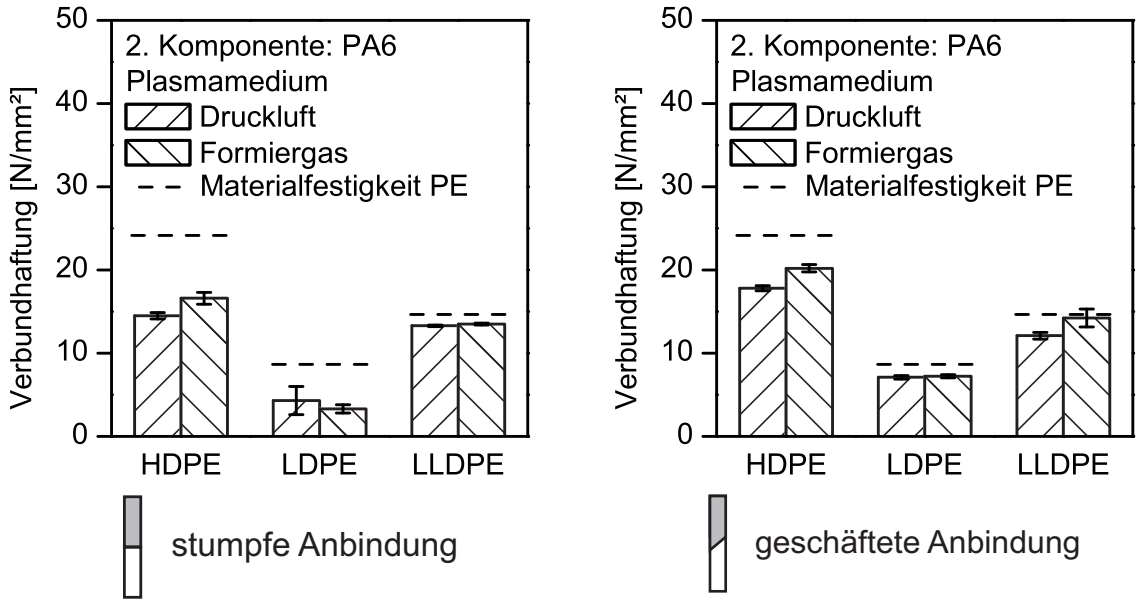


Bild 6.2: Verbundfestigkeit im Vergleich zu Grundfestigkeiten (links: stumpfe Anbindung, rechts: geschäftete Anbindung), v_{Plasma} = 20mm/s

Die Temperatur, die bei der Verbundbildung kompatibler Kombinationen eine wichtige Größe ist und maßgeblich das Verarbeitungsfenster vorgibt, spielt bei der Kombination inkompatibler Materialien eine untergeordnete Rolle. Dadurch weitet sich das Prozessfenster für die Spritzgießparameter und die Verarbeitung kann schonender für die Materialien erfolgen.

Oberflächenrauheit

Mittels AFM und Weißlichtinterferometrie ist der Einfluss der Oberflächenmodifikation durch Plasma auf die Rauheit nachweisbar. Durch eine intensive Oberflächenmodifikation werden die Proben eingeebnet, wogegen Oberflächen, die mit einer geringeren Intensität beaufschlagt wurden, eine Erhöhung der Oberflächenrauheit aufweisen. Dem klassischen Ansatz, nach dem eine Aufrauung die Oberfläche vergrößert und damit auch ein größeres Verbundfestigkeitspotenzial bietet, kann hier nicht gefolgt werden. Sowohl glatte wie auch aufgeraute Polyethylenoberflächen bilden eine

Verbundfestigkeit zu Polyamid aus. Die Verbundfestigkeit zwischen glatten Oberflächen ist mit der Theorie der mechanischen Adhäsion nicht erklärbar. Tendenziell weisen intensiv behandelte Oberflächen eine höhere Verbundfestigkeit auf als aufgeraute. Dies kann daran liegen, dass die zähflüssige Schmelze glatte Oberflächen besser benetzen kann und somit eine größere Fläche in Wechselwirkung tritt. Dagegen kann die Schmelze der zweiten Komponente in die durch die Aufrauung geschaffenen Riefen und Vertiefungen auf Grund ihrer hohen Viskosität nicht eindringen und keinen Beitrag zur mechanischen Verklammerung leisten.

Oberflächenspannung

Als Kompatibilitätsprinzip kann der Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und der Verbundhaftung postuliert werden. Durch die Intensität der Plasmabehandlung wird die Oberflächenspannung der ersten Komponente (PE) beeinflusst. Die Oberflächenspannung der zweiten Komponente (PA) ist nur geringfügig von der Temperatur der Schmelze abhängig.

Die Oberflächenmodifikation durch Plasma erhöht die messbare Oberflächenspannung der ersten Komponente (PE) sowie deren polare Anteile deutlich. Je nach Intensität der Behandlung übersteigt die Oberflächenspannung die Messgrenze von 72 mN/m. Die Oberflächenspannung σ_A der festen Komponente (PE) liegt dabei immer über der quasi-konstanten Oberflächenspannung σ_B der schmelzeflüssigen Komponente (PA6). Damit ist laut Adsorptionstheorie eine Benetzung gegeben. Der Spreitungsdruck p_{Sp} nimmt nach Formel (2) durch die Erhöhung der Oberflächenspannung σ_A zu. Ein erhöhter Spreitungsdruck bedeutet eine bessere Benetzung. Auch die Adhäsionsarbeit W_{ad} nimmt dabei zu (vgl. Bild 6.3).

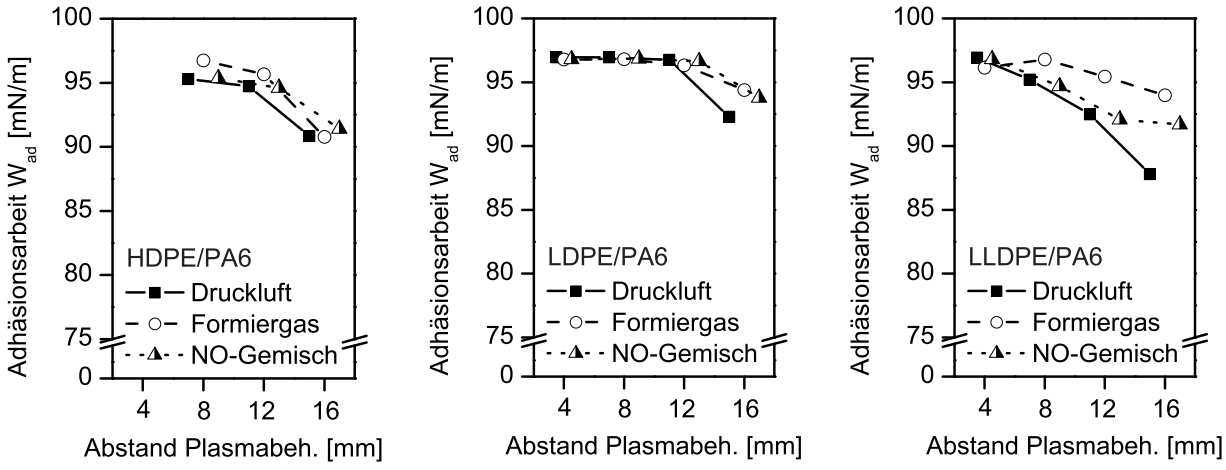


Bild 6.3: Adhäsionsarbeit W_{ad} nach Neumann

Prinzipiell kann man sagen, dass eine Erhöhung der Oberflächenspannung nötig ist, um eine Benetzung durch die zweite Komponente zu ermöglichen. Dadurch erhöhen sich die Adhäsionsarbeit und der Spreitungsdruck. Eine Aussage zur Korrelation zwischen der Höhe der Verbundfestigkeit und der Höhe der Oberflächenspannung ist nicht möglich. Dennoch ist die Intensität der Plasmabehandlung für die Ausbildung der Qualität der Verbundfestigkeit verantwortlich.

Die Intensität der Oberflächenmodifikation wird durch die Behandlungsgeschwindigkeit v_{Plasma} und den Behandlungsabstand a_{Plasma} bestimmt. In den Versuchen hat sich der Plasmaparameter a_{Plasma} als höhersignifikant herausgestellt. Bei einem zu großen Abstand (a_{Plasma} > 20 mm) ist eine ausreichende Beeinflussung der Oberfläche nicht mehr durch eine Oberflächenspannungsmessung nachweisbar. Eine Verbundfestigkeit ist bei diesem Abstand nicht mehr gegeben. Je intensiver die Behandlung durch die Verringerung des Behandlungsabstands wird, umso höher wird die Verbundfestigkeit. Dabei ist ein Sättigungseffekt feststellbar, d.h. ab einer bestimmten Intensität ist keine Zunahme der Verbundfestigkeit zu erzielen. Dieser Effekt ist für verschiedene Plasmamedien und Materialkombinationen in Abhängigkeit des kritischen Behandlungsabstand a_{Plasma} unterschiedlich stark ausgeprägt (vgl. Tabelle 6.1).

Material / Plasmamedium	HDPE	LDPE	LLDPE
Druckluft	12 mm	8 mm	12 mm
Formiergas	8 mm	8 mm	12 mm
NO-Gemisch	12 mm	12 mm	12 mm

Tabelle 6.1: kritischer Behandlungsabstand a_{Plasma}

Oberflächenfunktionalisierung

Durch die Messungen mittels ESCA kann die Verbundfestigkeit durch die Polarisationstheorie erklärt werden. Durch die Einbringung polarer Gruppen (Hydroxyl-, Carboxyl-, Carbonylgruppen), die in der ESCA-Messung detektiert werden können, wird das eigentliche unpolare Polyethylen polar. Dies bestätigen auch die Oberflächenspannungen (nach Wu). Die polaren Gruppen des Polyethylens können damit auch in eine Wechselwirkung mit den inhärent vorhandenen polaren Gruppen des Polyamids treten. Weiterhin bestätigen sich die Reaktionsmöglichkeiten die unter 3.2 aufgeführt sind. Bei der Oberflächenmodifikation durch Plasma kommt es zu einer Inser-

tion von Sauerstoff in eine der vorliegenden Bindungen von Polyethylen (C-H bzw. C-C). Dabei ist es unabhängig durch welches Plasmamedium die Oberflächenmodifikation erfolgt.

Ob die Umgebungsatmosphäre in der die Behandlung stattfindet einen Einfluss auf die Verbundfestigkeit hat, lässt sich nicht eindeutig klären. Zwar kann die Behandlung der Oberflächen in einer Inertatmosphäre erfolgen, jedoch kommt die Oberfläche zwangsläufig bei der Messung der Oberflächenspannung bzw. dem Überspritzen in der Spritzgießmaschine mit normaler Luftatmosphäre in Kontakt. Es muss angenommen werden, dass bei diesem Kontakt sauerstoffhaltige, reaktive Gruppen in der Oberfläche eingebaut werden. Dies lässt auch die ESCA Messung vermuten. Insgesamt zeigt die Oberflächenspannung dabei kaum eine Veränderung auf. Die polaren Anteile der Oberflächenspannung der in Stickstoffatmosphäre behandelten Proben zeigen jedoch eine signifikante Erhöhung. Die ESCA Messungen weisen allerdings geringere O/C-Verhältnis auf. Eine eindeutige Aussage kann nur dann erfolgen, wenn es z.B. durch eine Einhausung gelingt, den Sauerstoff komplett von der Verarbeitung bzw. Messung auszuschließen. Für die wirtschaftliche Anwendung der Plasma- und Oberflächenmodifikationstechnologie sind jedoch nur die unter 3.2 beschriebenen Reaktionsmechanismen für das Sauerstoffplasma interessant.

Oberflächenmorphologie

Ein Einfluss der Veränderung der Oberflächenmorphologie durch eine Plasmavorbehandlung auf die Verbundfestigkeit ist nicht erkennbar. Der Energieeintrag über die Wärme des Plasmas bewirkt eine Neuordnung auf molekularer Ebene der Oberfläche. Energiereiches Plasma, z.B. Formiergas, schmilzt die Polyethylenoberfläche an und diese erstarrt zu einer amorphen Randschicht. Wie aus den Versuchen zu entnehmen ist, hat aber die Zusammensetzung der Oberfläche keinen Einfluss auf die Verbundfestigkeit. Oberflächen mit einem großen kristallinen Anteil, z.B. nach einer Plasmabehandlung mit Druckluft, führen zu gleichen Verbundfestigkeiten wie Oberflächen, die durch die Plasmabehandlung mit Formiergas einen hohen amorphen Anteil besitzen.

6.3 Einfluss von Störgrößen

Durch den Aufbau einer Fertigungszelle Plasma ist es möglich, eine Oberflächenmodifikation an komplexen Bauteilgeometrien gezielt und lokal im Prozess durchzuführen. Höhere absolute Verbundhaftungen sowie eine Reduzierung des Einflusses von haftungsmindernden Störgrößen sind dabei ein wichtiger Vorteil der Plasmavorbehandlung im Hinblick auf einen robusten Fertigungsprozess und eine gleichmäßigere

Haftung. Der geringe Einfluss von Störgrößen zeigt sich z.B. in der Unempfindlichkeit der Verbundfestigkeit nach einer Einlagerung der Proben in einem Klimawechseltest (vgl. Bild 6.4).

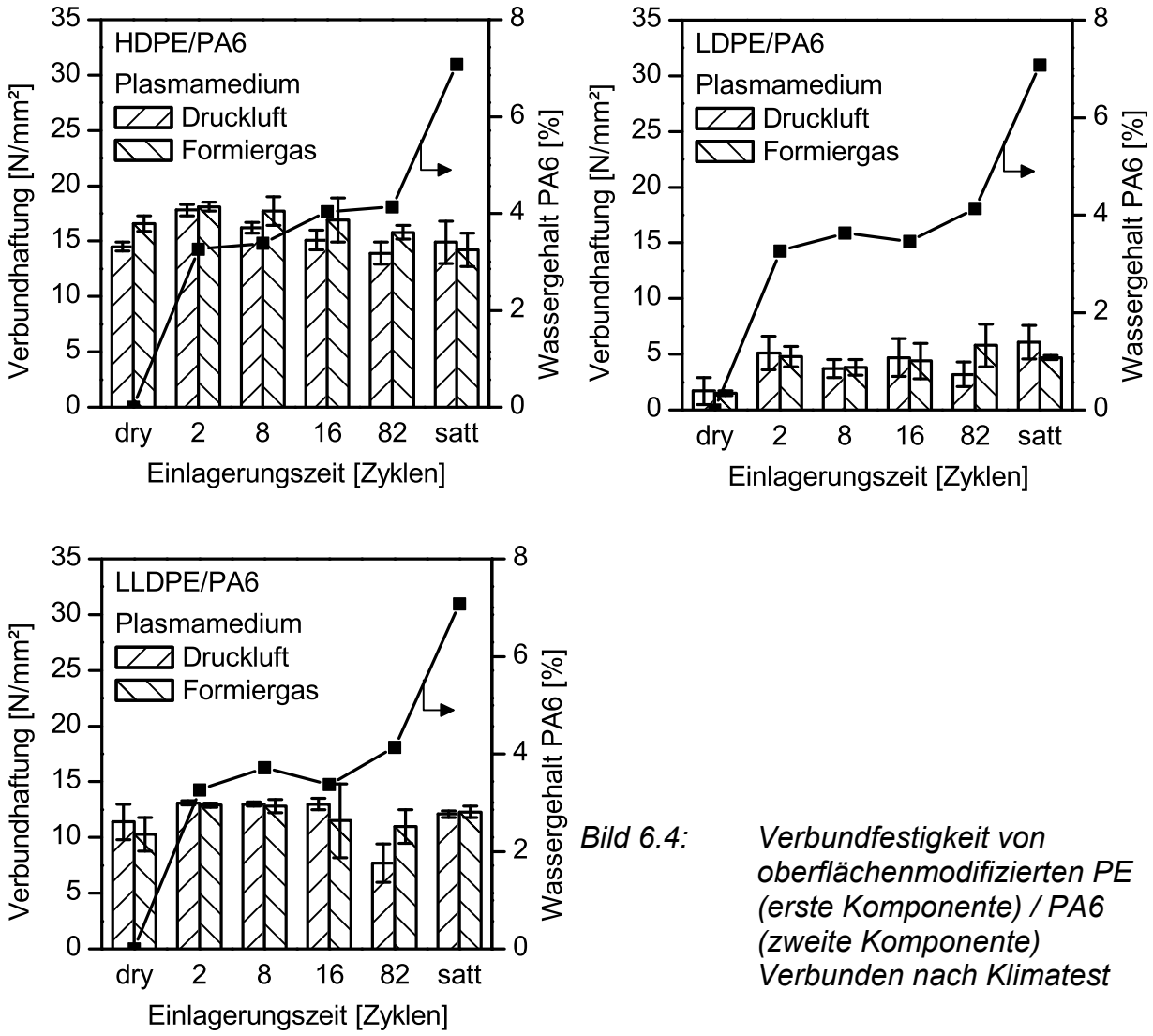


Bild 6.4: Verbundfestigkeit von oberflächenmodifizierten PE (erste Komponente) / PA6 (zweite Komponente) Verbunden nach Klimatest

Auch nach der Einlagerung im, für Automobilanwendungen üblichen, Klimatest (-40 °C bis 80 °C, 80 % rel. Feuchte, 1 Zyklus = 12 Stunden) zeigt die gemessene Verbundhaftung keine nominelle Abweichung von den Referenzproben, die in getrocknetem Zustand (dry) geprüft worden sind. Wie in Bild 6.4 für die Kombination PE/PA6 gut zu erkennen ist, konnte trotz der zunehmenden Wasseraufnahme der Polyamidkomponente mit zunehmender Zyklenanzahl im Klimawechseltest kein Einfluss auf die Verbundhaftung festgestellt werden.

6.4 Erweiterung der Kompatibilitätsmatrix

Aus den im Bereich des Montagespritzgießens gewonnenen Ergebnissen gehen für die Verarbeitung, die Konstruktion und die Werkstoffauswahl Kompatibilitätsprinzipien zum stoffschlüssigen Verbund hervor. Die Bündelung aller Kompatibilitätsprinzipien schlägt sich in der Erweiterung der Kompatibilitätsmatrix nieder.

erweiterte Kompatibilitätsmatrix

zweite Komponente / Werkstoffkombinationen / erste Komponente		Thermoplaste								TPE		
		PA6	PA6.6	PBT	PP	PE	PC	PMMA	POM	TPE-S	TPE-U	TPE-V
Thermoplaste	ABS										K	
	ABS/PS			K			K				K	
	PA6										K	K
	PA6.6	K									K	K
	PBT										K	
	PC										K	
	PC/PBT			K			K				K	
	PE	K	K								K	
	PET											
	PMMA											
	POM											
	PP	K									K	

gute Haftung
mäßige Haftung
keine Haftung

K Anwendung von Kompatibilitätsprinzipien

Bild 6.5: erweiterte Kompatibilitätsmatrix durch die Anwendung von Kompatibilitätsprinzipien

Die Systematik in der Durchführung der Untersuchungen ermöglicht die Zusammenstellung dieser erweiterten Kompatibilitätsmatrix unter Berücksichtigung des Potenzials der Temperaturführung in der Kontaktzone und der In-Line-Plasmavorbehandlung. Diese Matrix wird gestützt durch die Berücksichtigung der wichtigsten Einflüsse aus Verarbeitung (Anspritzreihenfolge, Massetemperatur, Einspritzgeschwindigkeit, Nachdruck), Material und Plasmabehandlung (Behandlungsgeschwindigkeit, Behandlungsabstand, Plasmamedium).

6.5 Prozessgestaltung

Die in diesem Arbeitspunkt erstellte Übersicht (vgl. Bild 6.6) liefert eine Möglichkeit, schnell zu einer robusten stofflichen Verbindung und guten Verbundfestigkeiten im Montagespritzgießen zu kommen.

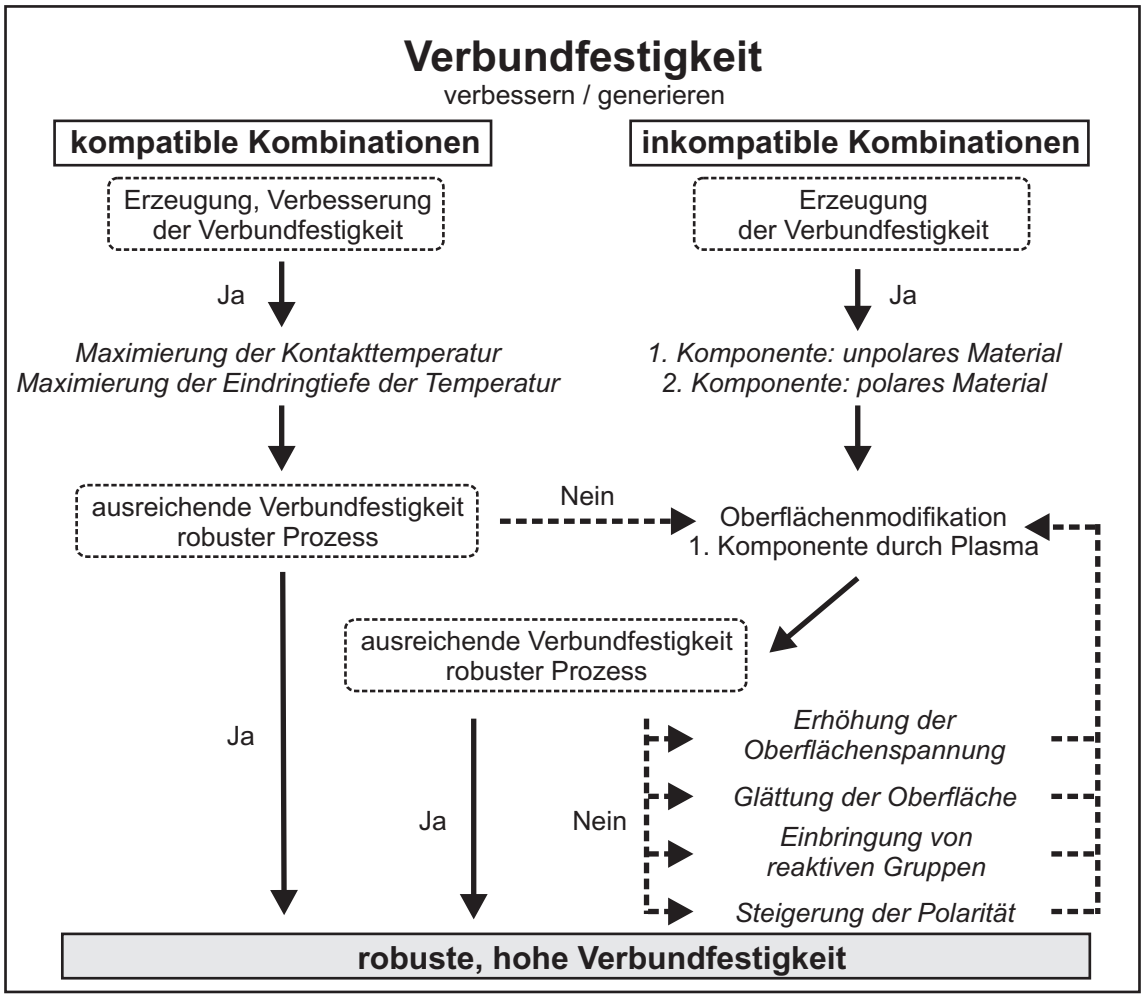


Bild 6.6: Vorgehensweise bei der Erzeugung von Verbunden im Montagespritzgießprozess

Grundsätzlich dient die Übersicht zur prozessintegrierbaren Erzeugung eines stofflichen Verbunds zwischen kompatiblen und inkompatiblen Materialien. Natürlich erhebt die Übersicht keinen Anspruch auf Vollständigkeit und klammert bewusst aufwendige und schlecht in den normalen Montagespritzgießprozess integrierbare Verfahren wie chemische Modifikation der Komponenten oder Behandlung im Niederdruckplasma aus.

7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Kunststoffe im Montagespritzgießprozess stoffschlüssig miteinander verbunden. Die entstandenen Verbunde wurden dabei aus kompatiblen (mischbaren) bzw. inkompatiblen (thermodynamisch-unverträglichen) Kunststoffen auf einer Zweikomponentenspritzgießmaschine hergestellt. Zur Analyse der Haftungsphänomene wurde sowohl der Einfluss der Temperatur in der Kontaktfläche als auch der Einfluss der Oberflächenausprägung der Kontaktfläche unter Variation der Prozessparameter auf die Verbundfestigkeit untersucht.

Die lokal und zeitlich aufgelöste Untersuchung der Temperatur erfolgte dabei durch eine an das Spritzgießwerkzeug adaptierte IR-Kamera. Durch die Integration eines Boreskops und Saphirgläsern in das Werkzeug kann die Messung in der Kontaktfläche der Kunststoffkomponenten erfolgen. Durch den Aufbau einer Fertigungszelle Plasma war es möglich, den Vorbehandlungsprozess in den Spritzgießprozess zu integrieren und durch die Variation der Plasmaparameter die Oberflächenmodifikation gezielt zu beeinflussen.

Die Kompatibilitätsprinzipien für kompatible Verbunde zeigen einen großen Einfluss der Ausprägung der Temperatur in der Kontaktfläche auf die Verbundfestigkeit. Die Verbundfestigkeit nimmt mit zunehmender Eindringtiefe und Höhe der Temperatur, die in der ersten Komponente gemessen wird, zu. Dabei wird nachweislich T_g der ersten Komponente überschritten, wodurch eine Interdiffusion zwischen den Materialien möglich ist. Die Temperaturausprägung in der Kontaktzone kann durch die Einbringung von zusätzlicher Energie, z.B. durch die Erhöhung der Schmelzetemperatur der zweiten Komponente mittels Schererwärmung, positiv beeinflusst werden. Die Oberflächenmodifikation durch Plasma zeigt, dass dadurch der Montagespritzgießprozess robuster wird und unabhängiger von den Einflüssen der Prozessparameter. Die Ausbildung der Verbundfestigkeit lässt sich mit der Diffusionstheorie erklären.

Als Kompatibilitätsprinzip für inkompatible Verbunde lässt sich festhalten, dass allein durch die Optimierung der Temperatur in der Kontaktzone kein stoffschlüssiger Verbund erzeugbar ist. Eine Interdiffusion zwischen den inkompatiblen Materialien findet offensichtlich überhaupt nicht oder nur in keinem Verbundfestigkeit steigernden Verhältnis statt. Untersuchungen zur Rauheit lassen keinen Zusammenhang zwischen gesteigerter Rauheit bzw. Oberflächenvergrößerung der zu überspritzenden Komponente und zunehmender Verbundfestigkeit erkennen. Für die Benetzung durch die zweite Komponente ist dagegen eine Glättung der ersten Komponente vorteilhaft. Elektronenmikroskopische Untersuchungen ergeben zwar einen Einfluss der Ober-

flächenmodifikation auf die Morphologie der Oberfläche, allerdings wird dadurch die Verbundfestigkeit nicht beeinflusst.

Spektroskopische Messungen bestätigen die Einbringung von polaren und reaktiven, sauerstoffhaltigen Gruppen in die Oberfläche durch eine Plasmabehandlung. Aus dem originär unpolaren Polyethylen wird ein polarer Werkstoff, der nach der Polarisationstheorie Wechselwirkungen zu dem originär polaren Polyamid ausbilden kann. Das Plasmamedium hat auf die Einbringung kaum einen Einfluss, da die aktivierte Oberfläche mit dem Sauerstoff der Umgebungsatmosphäre abreagiert.

Mit der Oberflächenmodifikation durch Plasma geht eine Veränderung der Oberflächenspannung bzw. -energie einher. Die Oberflächenspannung der ersten Komponente steigt dabei über die Oberflächenspannung der zweiten Komponente, was den Spreitungsdruck erhöht und eine gute Benetzung ermöglicht. Dadurch können die beiden Grenzflächen besser miteinander in Kontakt treten. Weiterhin resultiert aus der Erhöhung der Oberflächenspannung ein Anstieg der Adhäsionsarbeit. Die berechneten Adhäsionsarbeiten korrelieren in der Tendenz mit den Verbundfestigkeiten. Die Oberflächenspannung und damit die Adhäsionsarbeit kann durch den Plasmaparameter Abstand beeinflusst werden. Die absoluten Adhäsionsarbeiten lassen jedoch keinen Rückschluss auf die zu erwartende Verbundfestigkeit zu. Eine absolute Prognose der Verbundfestigkeit ist damit nicht möglich.

Eine eindeutige Identifizierung der wirksamen Adhäsionstheorien ist nicht möglich. Die Ergebnisse zeigen, dass ein Kollektiv der für das Montagespritzgießen relevanten Theorien zur Ausprägung der Verbundfestigkeit verantwortlich ist. Die ermittelten Kompatibilitätsprinzipien tragen zur Erweiterung der Kompatibilitätsmatrix bei. Unter Beachtung der Kompatibilitätsprinzipien für kompatible und inkompatible Materialkombinationen besteht die Möglichkeit zur Erzielung oder Verbesserung der Verbundfestigkeit.

8 Literaturverzeichnis

[1] Oberbach, K.; Baur, E.; Brinkmann, S.; Schmachtenberg E. (Hg.) (2004): Saechtling Kunststoff Taschenbuch. 29. Aufl. München, Wien: Carl Hanser Verlag.

[2] Ehrenstein, G. W. (1999): Polymer-Werkstoffe. Struktur - Eigenschaften - Anwendung. 2., völlig überarbeitete Auflage. München, Wien: Carl Hanser Verlag.

[3] Domininghaus, H. (1986): Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften. 2., neubearb. u. erw. Auflage. Düsseldorf: VDI-Verlag.

[4] Menges, G.; Haberstroh, E.; Michaeli, W.; Schmachtenberg, E. (2002): Werkstoffkunde Kunststoffe. 5. völlig überarbeitete Auflage. München, Wien: Carl Hanser Verlag.

[5] Wittenbeck, P. (1994): Oberflächenbehandlung von Kunststoffen am Beispiel der Plasmabehandlung von Polypropylen. Dissertation. Bayreuth. Universität Bayreuth.

[6] N.N. (2004): Industriekreis Plasma, Krauss-Maffei Technologies GmbH, Plasmatreat GmbH, Neue Materialien Fürth GmbH, Lehrstuhl für Kunststofftechnik (Universität Erlangen-Nürnberg). KraussMaffei Technologies GmbH. München.

[7] N.N. (2003): Benutzerhandbuch OpenAir®-Plasma. Herausgegeben von Plasmatreat GmbH.

[8] Amesöder, S.; Kopczynska, A.; Ehrenstein, G. W. (2003): Plasma sorgt für festen Verbund. In: Kunststoffe, Jg. 93, H. 9, S. 124-129.

[9] Buske, C.; Kaute, D. A.: Einsatz einer neuen in-line Atmosphärendruck Plasma-Vorbehandlung-Reinigung, Aktivierung und Beschichtung mittels OpenAir®-Plasma. Herausgegeben von Plasmatreat GmbH.

[10] N.N. (2003): Das Infrarot Kamerasystem. Herausgegeben von Thermosensorik GmbH. Erlangen.

[11] N.N. (2003): Datenblatt – PtSi 256M. Herausgegeben von Thermosensorik GmbH. Erlangen.

[12] Wu, Souheng (1996): Polymer interface and Adhesion. New York: Marcel Dekker, Inc.

[13] Friedrich, J. F.; Unger W.; Lippitz A.; Gross, T.; Rohrer, P.; Saur, W. et al. (1995): The improvement in adhesion of polyurethane-polypropylene composites by short-time exposure of polypropylene to low and atmospheric pressure plasmas. In: Journal of adhesion science and technology, H. 9.

[14] Zeiler, T. (1997): Oberflächenmodifizierung von thermoplastischen Polymerwerkstoffen in Hinblick auf die Verbesserung ihrer Verklebbarkeit. Dissertation. Erlangen-Nürnberg. Friedrich-Alexander-Universität.

[15] Rieß, K. (2001): Plasmamodifizierung von Polyethylen. Dissertation. Halle-Wittenberg. Martin-Luther-Universität.

[16] Norm, DIN EN ISO 4287, 1998: Geometrische Produktspezifikationen (GPS) – Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren – Benennungen, Definitionen und Kenngrößen der Oberflächenbeschaffenheit.

[17] Entwurf, DIN EN ISO 25178, 2008: Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Flächenhaft.

[18] N.N. (2007): 3D-Oberflächen-Messtechnik. Die ISO-Norm 25178 über flächenbezogene 3D-Oberflächenbeschaffenheiten. In: Quality Engineering, H. 1-2, S. 40-41.

[19] Beamson, G.; Briggs, D. (1992): High resolution XPS of organic polymers. The Scienta ESCA300 database. Chichester: Wiley.

[20] Norm, DIN 8580, 2003: Fertigungsverfahren – Begriffe, Einteilung.

[21] Norm, DIN 8593-0, 2003: Fertigungsverfahren Fügen – Teil 0: Allgemeines; Einordnung, Unterteilung, Begriffe.

[22] Norm, DIN 8593-4, 2003: Fertigungsverfahren Fügen – Teil 4: Fügen durch Urformen; Einordnung, Unterteilung.

[23] Johannaber, F.; Michaeli W. (2004): Handbuch Spritzgießen. 2. Aufl. München: Carl Hanser Verlag.

[24] Michaeli, W.; Lettowsky, C. (2004): Mehrkomponententechnik: Die Zukunftssicherung durch Verfahrensintegration. In: Kunststoffe, Jg. 94, H. 5, S. 20-24.

[25] Steinbichler, G. (2000): Aktueller Stand der Mehrkomponententechnik - Verfahrensvarianten, Maschinentechnik, Anwendungen und Perspektiven. In: Ehrenstein, G. W.; Drummer, D.; Kuhmann, K. (Hg.): Mehrkomponentenspritzgießtechnik 2000 – Stand, Anwendungen und Perspektiven. Düsseldorf: Springer-VDI-Verlag , S. 1-20.

[26] Stitz, S.; Keller, W. (2001): Spritzgießtechnik Verarbeitung – Maschine – Peripherie. München: Carl Hanser Verlag.

[27] VDI-Richtlinie, VDI 2860, 1990: Montage- und Handhabungstechnik; Handhabungsfunktionen, Hand-habungseinrichtungen; Begriffe, Definitionen, Symbole.

[28] Geschewski, A. (2005): Untersuchungen zu Tiefenwirkungen von Normal- und Niederdruckplasmabehandlungen zur Hydrophilierung von Vliesstoffen aus Polypropylen und Polyethylente-rephthalat. Dissertation. Hannover. Universität Hannover.

[29] Schmachtenberg, E.; Hegenbart, A. (2006): Kunststoffoberflächen funktionalisieren. In: Kunststoffe, Jg. 96, H. 1.

[30] Brockmann, W.; Dorn, L.; Käufer, H. (1989): Kleben von Kunststoff mit Metall. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag.

[31] Jelinek, T. W. (1999): Reinigen und Entfetten in der Metallindustrie. Saulgau: Leuze Verlag.

[32] Habenicht, G. (1990): Kleben. Grundlagen, Technologie, Anwendungen. Heidelberg: Springer Verlag.

[33] Janzen, G. (1992): Plasmatechnik. Grundlagen, Anwendungen, Diagnostik. Heidelberg: Hüthig (Technische Physik, 3).

[34] Lommatzsch, U. (2005): Erfolgreicher Einsatz von plasma-jets in der Produktion. In: Adhäsion Kleben und Dichten, Jg. 49, H. 9, S. 46-50.

[35] Gerstenberg, K. W. (2005): Internetpublikationen: 1, 4, 34, 36, 38. Herausgegeben von Tigres - Gerstenberg GmbH. Online verfügbar unter http://www.tigres.de/publikationen.php.

[36] N.N. (2006): Ultramid B3, Datenblatt. Herausgegeben von Materialdatacenter BASF AG.

[37] N.N. (2000): Plasmatechnik, Prozessvielfalt und Nachhaltigkeit. Herausgegeben von Bundesministerium für Bildung und Forschung.

[38] N.N. (2008): Eurobonding. Informationen zum Kleben. Herausgegeben von Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM).

[39] Härtel, V. (1988): Das Binden von Gummi auf Substrat. In: Gummi, Fasern, Kunststoffe: GAK, Jg. 41, S. 294-302.

[40] Kuhmann, K. (1999): Untersuchungen zum Mehrkomponentenspritzgießen. Dissertation. Erlangen. Friedrich-Alexander-Universität.

[41] Bischof, C.; Possart, W. (1983): Adhäsion – theoretische und experimentelle Grundlagen. Berlin: Akademie-Verlag.

[42] Zhang, D.; Sun, Q.; Wadsworth, L. C. (1998): Mechanism of Corona Treatment on Polyolefin Films. In: Polymer Engineering & Science, Jg. 38, H. 6, S. 965-970.

[43] Friedrich, J. F.; Unger, W.; Lippitz, A.; Gross, Th.; Rohrer, P.; Saur, W. et al. (1996): The improvement in adhesion of polyurethane-polypropylene composites by short-time exposure of polypropylene to low and atmospheric pressure plasmas. In: Mittal, K. L. (Hg.): Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion: VSP , S. 49-72.

[44] Bettenhausen, K. (1984): Beitrag zur Ermittlung der Adhäsionseigenschaften von Kunststoff/Metall-Verbundsystemen. Dissertation. Hannover. Universität Hannover.

[45] Pocius, A. V. (2002): Adhesion and adhesives technology: an introduction. München: Carl Hanser Verlag.

[46] Gleich, H. (2004): Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Adhäsionsvermögen von Polymerwerkstoffen am Beispiel von PP und PBT und deren Beeinflussung durch die Niederdruck-Plasmatechnologie. Dissertation. Duisburg-Essen. Universität Duisburg-Essen.

[47] Giese, V. M. (1995): Adhäsive Kunststoff-Metall- und Kunststoff-Kunststoff-Verbindungen im Hinblick auf die Spritzgussverarbeitung. Dissertation. Erlangen-Nürnberg. Friedrich-Alexander-Universität.

[48] Derjaguin, B. V.; Krotova, N. A.; Karassev, V. V.; Kirillova, Y. M.; Aleinikova, I. N. (1957): Electrical Phenomena Accompanying the Formation of New Surfaces and Their Role in Adhesion and Cohesion: 2. International Congress of Surface Activity. London: III. Butterworths Scientific Publications.

[49] Bikerman, J. J. (1968): Science of Adhesive Joints. 2 Rev. Ed. New York: Academic Press Inc.

[50] Kinloch, A. J. (1987): Adhesion and Adhesives. 1. Aufl. London, New York, Tokyo: Chapman and Hall.

[51] Kopczynska, A. (2008): Oberflächenspannungsphänomene bei Kunststoffen - Bestimmung und Anwendung. Dissertation. Erlangen-Nürnberg. Friedrich-Alexander-Universität.

[52] Potente, H.; Krüger, R. (1979): Oberflächenspannungen und Haftfestigkeiten bei Coronavorbehandeltem PP. In: Z. Adäsion, Jg. 23, H. 12, S. 381-389.

[53] Schuck, M.; Hoffmann, L. (22.-23.11.2005): Haftungsverbesserung beim Mehrkomponentenspritzgießen durch Plasmavorbehandlung: Kunststoffe für die Praxis: Oberflächentechnologien und Anwendungen. Bayreuth.

[54] Brinkmann, S. (1996): Verbesserte Vorhersage der Verbundfestigkeit von 2-Komponenten-Spritzgießbauteilen. Dissertation. Aachen. RWTH Aachen.

[55] Neumann, A. W.; Sell, P. J. (1967): Bestimmung der Oberflächenspannung von Kunststoffen aus Benetzungsdaten unter Berücksichtigung des Gleichgewichts-Spreitungsdruck. In: Kunststoffe, Jg. 57, H. 10, S. 829-834.

[56] Crimmann, P. (2003): Grenzflächenmodifizierung und -analyse im Polypropylen-Kupfer-Verbund. Dissertation. Halle-Wittenberg. Martin-Luther-Universität.

[57] Krüger, R. (1980): Haftungsbestimmende Einflussgrößen beim Lackieren und Kleben von Thermoplasten. Dissertation. Aachen. RWTH Aachen.

[58] Ehrenstein, G. W.; Kopczynska, A. (2006): Oberflächenspannung von Kunststoffen. In: Gummi, Fasern, Kunststoffe: GAK, Jg. 59, H. 4, S. 237-246.

[59] Bruyne, N. A. de (1947): The Physics of Adhesion. In: Journal if Scientific Instruments, Jg. 24, H. 2, S. 29-35.

[60] Nikolova, D. (2005): Charakterisierung und Modifizierung der Grenzflächen im Polymer-Metall-Verbund. Dissertation. Halle-Wittenberg. Martin-Luther-Universität.

[61] Schultz, J.; Nardin, M. (1999): Theories and Mechanisms of Adhesion. In: Mittal, K. L.; Pizzi, A. (Hg.): Adhesion Promotion Techniques: Technological Applications. New York: Marcel Dekker, Inc. , S. 1-27.

[62] Voyutskii, S. S. (1963): Autohesion and Adhesion of High Polymers. New York, London, Sydney: John Wiley & Sons.

[63] Voyutskii, S. S. (1971): Some Comments on the Series of Papers "Interfacial Contact and Bonding in Autohesion". In: Journal Adhesion, S. 69-76.

[64] Vollmert, B. (1988): Grundriß der makromolekularen Chemie. Karlsruhe: Verlag E. Vollmert.

[65] Utracki, L. A. (1989): Polymer Alloys and Blends. München, Wien: Carl Hanser Verlag.

[66] Busscher, H. J.; van Pelt, A. W. J.; Boer, P. de; Jong, H. P. de; Arends, J. (1984): The Effect of Surface Roughening of Polymers on MEasured Contact Angels of Liquids. In: Colloids and Surfaces, Jg. 9, S. 319-331.

[67] Neumann, A. W.; Spelt J. K. (1996): Applied Surface Themodynamics. New York: Marcel Dekker, Inc.

[68] Greenwood, O. D.; Boyd, R. D.; Hopkins, J.; Baydal, J. P. S.: Hydrophobic recovery of repeatedly plasma-treated silicone rubber: Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion, S. 17-32.

[69] Menges, G.; Michaeli, W.; Mohren, P. (1999): Anleitung für den Bau von Spritzgieß-Werkzeugen. 5., völlig überarbeitete Auflage. München: Carl Hanser Verlag.

[70] Liston, E. M.; Martinu, L.; Wertheimer, M. R.: Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical view: Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion , S. 3-39.

[71] Bischof, C.; Bauer, A.; Leonhardt, H. W. (1983): Haftfestigkeitsuntersuchungen an Metall-Polymer-Verbunden I - Theoretische und experimentelle Grundlagen - Stand und Grenzen der Prüfmethoden. In: Plaste und Kautschuk, Jg. 30, H. 1, S. 1-5.

[72] Müller, K. P. (2003): Praktische Oberflächentechnik, Vorbehandeln – Beschichten – Beschichtungsfehler – Umweltschutz. Braunschweig, Wiesbaden: Vieweg Verlag.

[73] Haufe, M. (2002): Methoden zur Verbesserung der Adhäsion von Klebstoffen an metallischen Oberflächen. Dissertation. Bielefeld. Universität Bielefeld.

[74] Noeske, M.; Degenhardt, J.; Strudthoff, S.; Lommatzsch, U. (2004): Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure. In: Int. J. of Adhesin & Adhesives, Jg. 24, S. 171-177.

[75] Foerch, R.; Kill, G.; Walzak M. J. (1994): Plasma surface modification of polyethylene: short-term vs. long-term plasma treatment. In: Strobel, M.; Lyons, C. S.; Mittal, K. L. (Hg.): Plasma surface modification of polymers. Utrecht, Tokyo: VSP , S. 99-111.

[76] Weng, D.; Andries, J.; Morin, P.; Saunders, K.; Politis, J.: Fundamentals and Material Development for Thermoplastic Elastomer (TPE) Overmolding. In: Journal of Injection Molding Technology, Jg. 4, H. 22-28.

[77] Tahara, M.; Cuong, N. K.; Nakashima, Y. (2003): Improvement in adhesion of polyethylene by glow-discharge plasma. In: Surface and Coatings Technology, H. 173-174, S. 826-830.

[78] Machate, C. (1989): Die Polymer-Polymer-Interdiffusion an der Grenzfläche des Kunststoff-Kautschuk-Verbundes aus Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenether) und Poly(styrol-co-butadien). Dissertation. Münster. Universität Münster.

[79] Kraft, H. (1993): Erweiterte Anwendungsbereiche für das Mehrkomponenten-Spritzgießen. In: Kunststoffe, Jg. 83, H. 6, S. 429-433.

[80] Letz, J. (1969): Diffuse Interphase Layer in Microheterogeneous Polymer Mixtures. In: Journal of Polymer Science, Jg. 7, H. A-2, S. 1987ff.

[81] Eckhardt, H. (1989): Verarbeitung von TPE auf Spritzgießmaschinen und Möglichkeiten der Anwendung des Mehrkomponentenspritzgießens: Thermoplastische Elastomere im Aufwärtstrend. Fachtagung. Würzburg , S. 95-123.

[82] Michaeli, W.; Lettowsky, C. (2005): Mehrkomponenten-Spritzgießen - Verfahren und Möglichkeiten. In: VDI Gesellschaft Kunststofftechnik (Hg.): Spritzgießen 2005. Düsseldorf .

[83] Steinbichler, G. (1997): Verfahren und Werkzeugtechnik beim Mehrkomponentenspritzgießen – Ein Überblick. In: Ehrenstein, G. W.; Kuhmann, K. (Hg.): Mehrkomponentenspritzgießen - Technologie, Prozess und Verbundeigenschaften. Erlangen.

[84] Ebert, M. (1997): Hart-Weich-Kombinationen mit Polyamiden. In: Interner Bericht, Forschung und Entwicklung TTP, EMS Chemie AG. Domat/Ems (Schweiz).

[85] Schmachtenberg, E.; Johannaber, F. (2007): Montagespritzgießen - Verfahrensprinzipien und Definition. In: Schuck, M.; Kühnert, I.; Schmachtenberg, E. (Hg.): Montagespritzgießen. Formschluss - Kraftschluss - Stoffschluss. Erlangen , S. 1-18.

[86] Ehrenstein, G. W.; Diaz, L. F.; Brocka, Z.; Laich, H. (2004): Prozessoptimierte Herstellung flächiger Hybridstrukturen: Robuste, verkürzte Prozessketten für flächige Leichtbauteile. Arbeits- und Ergebnisbericht 2002-2004 des SFB 396. Erlangen.

[87] Schmachtenberg, E.; Schuck, M.; Kühnert, I. (2007): Urformen und Montieren in einem Prozess. In: Kunststoffe, Jg. 97, H. 4, S. 24-31.

[88] Michaeli, W. (2006): Einführung in die Kunststoffverarbeitung. 5. Aufl. München: Hanser Verlag.

[89] Schuck, M.; Kühnert, I.; Schmachtenberg, E. (2008): Advanced Compatibility Matrices by Mulit-Component Injection Moldung Process. In: SPE (Hg.): ANTEC 2008 - Proceedings. Milwaukee (USA) , S. 349-353.

[90] Ehrenstein, G. W. (Hg.) (2004): Handbuch Kunststoff-Verbindungstechnik. München: Carl Hanser Verlag.

[91] Jaeger, A. (2001): Kombinationen potenzieren das Leistungsvermögen. In: Kunststoffe, Jg. 91, H. 10, S. 91-94.

[92] Kühnert, I.; Schuck, M.; Schmachtenberg, E. (2007): Zwei in Einem - Montagespritzgießen - Neues Probekörper- und Werkzeugkonzept. In: Plastverarbeiter, Jg. 58, H. 8, S. 36-38.

[93] Ehrenstein, G. W.; Amesöder, S.; Schuck, M. (2005): In-Line-Activation of Polymer Surfaces with Atmospheric-Plasma leads to a Strong Bond in Multi-Material Molding: Fifteenth International Conference & Exhibit Molding 2005. New Orleans (USA).

[94] Ehrenstein, G. W.; Amesöder, S.; Schuck, M. (2005): Neue Kunststoffverbunde durch In-Line-Plasmavorbehandlung: Fachtagung Spritzgießen 2005. Baden-Baden.

[95] Ehrenstein, G. W.; Amesöder, S.; Al-Sheyyab, A.; Schuck, M.; Müller, Th. (2006): Prozessoptimierte Herstellung flächiger Kunststoff-Kunststoff- und Kunststoff-Metall-Verbundbauteile. In: Geiger, M.; Singer, R. F. (Hg.): Robuste, verkürzte Prozessketten für flächige Leichtbauteile. Industriekolloquium 2006 des SFB 396. Bamberg: Meisenbach, S. 133-144.

[96] Kühnert, I.; Schuck, M.; Feulner, R.; Schmachtenberg, E.; Thornagel, M. (2008): Multi-Component Injection Moulding: heat transfer, thermal expansion and bonding strength. In: The Polymer Processing Society (Hg.): PPS-24, 24th Annual Meeting. Salerno (Italien), 15.-19.06.2008 (1180).

[97] Schmachtenberg, E.; Schuck, M.; Kühnert, I. (2007): Forming and Assembly in One Process. In: Kunststoffe International, H. 4, S. 8-13.

[98] Schuck, M. (2007): Kunststoffverbunde mittels In-Line-Plasma. In: Plasmatreat (Hg.): Anwendungsforum Plasmatreat 2007. Birkenfeld.

[99] Schuck, M. (2008): Montagespritzgießen durch Inline-Plasma. In: VDI (Hg.): VDI-Technikforum, Tragende Hybridstrukturen mit Kunststoffen. Fürth, 02.-03.12.2008: VDI.

[100] Schuck, M.; Al-Sheyyab, A.; Ziegler, C.; Stockinger, A.; Stoll, T.; Wittmann, S. et al. (2007): Produktdatenmanagement als effizientes Werkzeug zur Vernetzung von Forschungsprojekten. In: Zeitschrift für wirtschaftlichen Fabrikbetrieb (ZWF), H. 11.

[101] Schuck, M.; Ehrenstein, G. W. (2005): Neue Kunststoffverbunde mittels In-Line-Plasmavorbehandlung. In: Mennig, Günter (Hg.): Technomer 2005. 10.-12.11.2005. Chemnitz: Technische Universität.

[102] Schuck, M.; Kühnert, I.; Schmachtenberg, E. (Hg.) (2007): Fachtagung Montagespritzgießen. Formschluss - Kraftschluss - Stoffschluss. Erlangen.

[103] Schuck, M.; Kühnert, I.; Schmachtenberg, E.; Hoffmann, L.; Mitzler, J. (2008): Plasma macht den Unterschied – Montagespritzgiessen mit besserer Verbundhaftung. In: Plastverarbeiter, Jg. 59, H. 8.

[104] Schuck, M.; Schmachtenberg, E. (2007): Kompatibilibtätsprinzipien. In: Schuck, M.; Kühnert, I.; Schmachtenberg, E. (Hg.): Fachtagung Montagespritzgießen. Formschluss - Kraftschluss - Stoffschluss. Erlangen, S. 242-262.

9 Liste der Formelzeichen und Abkürzungen

Formelzeichen

a_{Plasma}	mm	Behandlungsabstand
A_w	mm²	wahre Oberfläche
c	mol/m³	Konzentration
D	cm²/s	Diffusionskoeffizient
ΔH_m	J/g	Schmelzenthalpie
F_i	N	Kraft in der Grenzschicht
f_p	Hz	Plasmafrequenz
g	m/s²	Erdbeschleunigung
h	m	Höhe
ϑ	°	Young'scher Kontaktwinkel
kT_e	eV	Elektronenenergie
n_0	cm^{-3}	Neutralteilchendichte
n_e	cm^{-3}	Elektronendichte
p_{N1}, p_{N2}	bar	Nachdruck 1. bzw. 2. Komponente
p_{sp}	mN/m	Spreitungsdruck
ρ	kg/m³	Dichte
R_1, R_2	m	Hauptkrümmungsradien eines Tropfens
R_a	µm	Mittenrauwert (linear, 2D)
S_a	µm	Mittenrauwert (flächig, 3D)
σ_A	mN/m	Oberflächenspannung, Fügepartner A (fest)
σ_{AB}	mN/m	Grenzflächenspannung
σ_B	mN/m	Oberflächenspannung, Fügepartner B (flüssig)
σ^D	mN/m	dispersiver Oberflächenspannungsanteil
σ^P	mN/m	polarer Oberflächenspannungsanteil
σ_V, $\sigma_{Verbund}$	N/mm²	Verbundfestigkeit
T_g	°C	Glasübergangstemperatur
T_i, T_{gas}, T_e	°C	Ionen-, Gas- bzw. Elektronentemperatur
T_{m1}, T_{m2}	°C	Massetemperatur 1. bzw. 2. Komponente
T_{WZ1}, T_{WZ2}	°C	Werkzeugwandtemperatur 1. bzw. 2. Komponente
v_{Plasma}	mm/s	Behandlungsgeschwindigkeit Plasma

v_{s1}, v_{s2}	mm/s	Einspritzgeschwindigkeit 1. bzw. 2. Komponente
W_{ad}	mN/m	Adhäsionsarbeit
X	-	Ionisierungsgrad
v_e	Hz	Elektronenstoßfrequenz

Abkürzungen

$h \cdot f$	energiereiche Strahlung
A^+	positives Ion
e	Elektron
A, B	neutrales Teilchen
A^*	angeregtes Teilchen
PA	Polyamid
PA6	Polyamid 6
PA6GF25	Polyamid 6, glasfaserverstärkt 25 Vol.-%
PA66	Polyamid 66
PA66GF25	Polyamid 66, glasfaserverstärkt 25 Vol.-%
PE	Polyethylen
HPDE	High Density Polyethylen
LDPE	Low Density Polyethylen
LLDPE	Linear Low Density Polyethylen
TPE-U, TPU	Thermoplastische Elastomer
DL	Druckluft (Plasmamedium)
FG	Formiergas (Plasmamedium)
NO-Gemisch	Stickstoff-Sauerstoffgemisch (Plasmamedium)
IR	Infrarot

www.lkt.uni-erlangen.de

ISBN: 978-3-931864-44-6

Lehrstuhl für Kunststofftechnik
Am Weichselgarten 9
D-91058 Erlangen-Tennenlohe

Tel.: +49 9131 85-2 97 00
Fax: +49 9131 85-2 97 09